

**I. Die Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff und die Anwendung derselben für die Unterscheidung und quantitative Bestimmung der Metalle;**  
 von *W. Müller in Perleberg.*

In einer früher <sup>1)</sup> veröffentlichten Reihe von Versuchen hatte ich gefunden, daß die Reduction der Oxyde vom Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Antimon, Arsen, Zinn, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan durch Wasserstoff in einer bestimmten Abhängigkeit steht zu der Temperatur, insofern jedes Oxyd von einem gewissen Wärmegrad an aufwärts die Einwirkung des Wasserstoffs deutlich erkennen läßt. Dieser Wärmegrad, bei demselben Oxyde in allen Versuchen constant befunden, war für jedes einzelne unter den untersuchten ein anderer und ließ sogar mit Bestimmtheit verschiedene Modificationen desselben Oxyds — beim Quecksilber und beim Zinn — von einander unterscheiden.

Schon damals wurde die Frage erörtert, ob es nicht möglich wäre, durch Festhalten der Temperatur auf einer bestimmten Höhe in einem Gemenge mehrerer Oxyde die einzelnen Bestandtheile desselben quantitativ zu bestimmen. Auch wurden schon als Hindernisse für dieses Verfahren zwei Umstände hervorgehoben. Einmal war bei einigen Oxyden ohne erhebliche Steigerung der Temperatur über

1) Pogg. Ann. Bd. 136, S. 51.

Poggendorff's Annal. Bd. CLIII.

den Punkt der ersten Einwirkung hinaus das Ende der Reaction nur nach langer Zeit zu erreichen und dann war die Reductionstemperatur eines Oxyds durch die Vermengung mit anderen Stoffen oft erheblich verändert. Es ergab sich somit die Nothwendigkeit, jede einzelne der hier möglichen Analysen einer genauen Prüfung zu unterziehen. Diese weit über Erwarten zeitraubende Arbeit habe ich jetzt ausgeführt und sie ist nach ihren Resultaten im Folgenden wiedergegeben.

Im Verfolge der Untersuchung habe ich beiläufig oder durch eigens angestellte Versuche über den Vorgang bei der Reduction neue Erfahrungen gesammelt, die ich vorab hier mittheilen will.

Der von mir benutzte Apparat bestand in einer knieförmig gebogenen Glasröhre von 11 bis 12 Millimeter lichter Weite und von 90 Centimeter Länge. Der kürzere Schenkel von 10 Centimeter Länge war geschlossen und zum Einlassen in das Sand- oder Paraffinbad bestimmt, der längere war in Centimeter getheilt. Das Volumen der Röhre wurde mit Quecksilber ausgemessen und betrug bei der angegebenen Weite ungefähr 1 Kubikcentm. auf einen Centimeter Länge. Das Gewicht des in den Metalloxyden vorhandenen Sauerstoffs wurde nämlich aus dem Volumen des bei der Reduction aufgenommenen Wasserstoffs berechnet und es liegt auf der Hand, daß in dieser Weise ein hoher Grad von Genauigkeit in der Sauerstoffbestimmung erreicht werden kann, denn jedes Centimeter verschwundenen Wasserstoffs in der Versuchsrohre zeigt 0,716 Milligramm Sauerstoff an und das so sehr leicht zu bestimmende Maas von  $\frac{1}{4}$  Centimeter Wasserstoff ist also gleichwerthig mit weniger als  $\frac{1}{2}$  Milligrm. Sauerstoff. Das Oxyd oder Gemenge von Oxyden wird in einer kleinen Glasröhre abgewogen und aus dieser in die wohl getrocknete Versuchsrohre geschüttet, durch nachträgliches Abwägen der leeren Glasröhre ergibt sich dann genau das Gewicht der angewandten Substanz. Die knieförmige Versuchsrohre wurde in senkrechter Stellung durch einen Re-

tortenthaler gefaßt, ein dünner Kautschuckschlauch durch das untere offene Ende bis fast an die Biegung geschoben und durch diesen Schlauch nach erfolgter Absorbirung durch Wasser die Luft aus dem längeren Schenkel ausgesogen. Nach Entfernung des Kautschuckschlauchs wurde Wasserstoff zugeleitet und der noch vorhandene Sauerstoff durch Phosphor oder noch besser durch ein Stückchen frisch ausgeglühten Platinschwamm entfernt. Man kann den Platinschwamm ohne Nachtheil auf das Oxyd in den geschlossenen Schenkel der Glasröhre werfen, zweckmäßiger fand ich es noch, ihn mittelst eines an einem federnden Messingstreifen befestigten Drahtnetzes bis nahe an das Knie der Röhre zu schieben. Er bewirkt so die Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff recht schnell und kann außerdem bei späteren Versuchen ohne Weiteres wieder verwandt werden. Der restirende Stickstoff ist mir als hindernd oder überhaupt von hier merklichem Einfluß in keinem Fall erschienen, erst wenn er durch sehr starke Verdünnung des Wasserstoffs bedeutend vorwiegend geworden ist, kann er z. B. beim Eisenoxyd deutlich erkannt werden. In den vorliegenden Versuchen blieb dieser Fall jedoch ausgeschlossen, da der Wasserstoff stets in beträchtlichem Ueberschuß vorhanden war. Wenn ich früher<sup>1)</sup> in Betreff des Stickstoffs zu einem andern Ergebniß geführt wurde, so liegt das darin, daß dort ein auf anderem Wege — durch lebhaftes Verbrennen von Phosphor in abgeschlossener Luft — dargestellter Stickstoff zur Verwendung kam, dieser Stickstoff ist aber durch Phosphorverbindungen verunreinigt, unter denen, wie ich glaube, namentlich Phosphorwasserstoff die Einwirkung des Wasserstoffs beeinträchtigt. Der Wasserstoff wurde aus gewöhnlichem käuflichem Zink und Schwefelsäure hergestellt und gemäß der Angabe von Berzelius<sup>2)</sup> durch zwei Röhren geleitet, welche mit Sublimatlösung und mit Aetzkali getränkte Bim-

1) A. n. O. S. 56.

2) Lehrbuch, I, 185.

steinstückchen enthielten. Parallelversuche mit ungereinigtem Wasserstoff ergaben übrigens wenig abweichende Resultate. Später wurde noch in ein paar Fällen aus Zink und Kalilauge bereiteter Wasserstoff benutzt, auch dieser zeigte keinen abändernden Einfluß auf den Fortgang des Reductionsprocesses. Ebensowenig liefs die Absperrung des Wasserstoffs durch Quecksilber und die Entfernung des Wasserdampfs durch Chlorcalcium einen solchen Einfluß erkennen und deshalb wurde der Absperrung durch Wasser, wie schon bemerkt, der Vorzug gegeben.

Im Laufe der Untersuchungen über die quantitative Bestimmung der Oxyde neben einander wurde ich zu einer auffallenden und wichtigen Thatsache hingeführt. Nachdem nämlich zuerst eine lebhaftere Einwirkung des Wasserstoffs einige Zeit angedauert hatte, liefs dieselbe später erheblich nach und wurde schliesslich in einzelnen Fällen — es war nach den Oxyden verschieden — fast unmerklich. Trotzdem wurde bei hinlänglicher Fortsetzung des Processes die Reduction gänzlich zu Ende gebracht, ohne dafs eine Erhöhung der Temperatur dazu erforderlich war. Die Prüfung, ob die Gegenwart des zweiten oder dritten Oxyds für diese Abschwächung von entschiedener Bedeutung wäre, ergab ein negatives Resultat. Das einzelne Oxyd läfst schon den unerwarteten Gang des Processes deutlich erkennen, wie das Beispiel des Kupferoxyds mir bewies. 0,301 Grm. Kupferoxyd wurden in einer, wie vorher beschrieben, knieförmig gebogenen Glasröhre mit Wasserstoff erhitzt, nachdem der hineingebrachte Platinschwamm den in der Röhre rückständigen und mit dem Wasserstoff zugeleiteten Sauerstoff durch seine Vereinigung mit Wasserstoff beseitigt hatte. Es wurde im Sandbade erhitzt und dabei in folgender Weise der Wasserstoff aufgenommen.

Mal  
nach  
bis  
gen  
60,7  
gran  
zur  
man  
Vier  
Viel  
Kub  
gen  
eing  
jed  
axe  
spit  
zum  
han  
wäh  
über  
wie  
Dav  
von

Zeit der Einwirkung	Temperatur	Verschwundener Wasserstoff nach CC.	
		im Ganzen	pro 15 Min.
15 Minuten	136° bis 150°	7,2 CC.	
15 „	150° „ 156°	9,8 „	
15 „	156° „ 149°	5,4 „	
15 „	149° „ 150°	5,5 „	
90 „	150° „ 156°	18,8 „	3,1 CC.
180 „	156° „ 154°	12,3 „	1,02 „
120 „	154° „ 156°	8,1 „	1,01 „
795 „	156° „ 158°	17,9 „	0,34 „

Mit dem Ablauf der angegebenen Zeit wurde das letzte Mal eine Aenderung im Stande des Sperrwassers bemerkt, nachher blieb dasselbe auch bei stundenlangem Erhitzen bis nahe zur Rothgluth durchaus unverändert. Es waren genau 85 CC. Wasserstoff verschwunden. Diese entsprechen 60,7 Milligrm. Sauerstoff, die Rechnung ergibt 60,9 Milligramm für 0,301 Grm. Kupferoxyd. Construirt man sich zur Veranschaulichung des Hergangs eine Curve, indem man auf die Abscissenaxe die Zeit der Einwirkung nach Viertelstunden gemessen, auf die Ordinatenaxe die in den Viertelstunden aufgenommenen Wasserstoffmengen nach Kubikcentimetern aufträgt, so erhält man eine im vorliegenden Falle anfänglich — unzweifelhaft in Folge der hier eingetretenen Temperatursteigerung — ansteigende, dann jedoch stark abfallende Linie, die nun von der Abscissenaxe wenig entfernt dieselbe schließlicly unter einem ganz spitzen Winkel schneidet. Der Wasserstoff ist hier bis zum Ende der Reaction gleichmäfsig im Ueberschuß vorhanden, die Menge des Kupferoxyds dagegen nimmt fortwährend ab. Man könnte so eine Abnahme der Reaction überhaupt wohl erklären, nicht aber eine so bedeutende, wie sie der Verlauf der Reductionscurve erkennen läßt. Davon überzeugt man sich leicht durch die nachstehende, von der vorigen abgeleiteten Tabelle, in welcher für die

einzelnen Stadien, in denen die Aufzeichnungen erfolgt sind, die Menge des in 15 Minuten aufgenommenen Wasserstoffs mit denen des während dieses Zeitabschnitts durchschnittlich vorhandenen Sauerstoffs zusammengestellt sind. Zur Vergleichung ist dann in einer dritten Reihe angegeben, wie viel auf einen Kubikcentimeter des im Kupferoxyd gebundenen Sauerstoffs an Wasserstoff verbraucht ist.

Vorhandener Sauerstoff	Verbrauchter Wasserstoff per 15 Min.	Auf einen CC. vorhandenen Sauerstoffs ist an Wasserstoff aufgenommen
40,7 CC.	7,2 CC.	0,17 CC.
36,5 "	9,8 "	0,27 "
32,7 "	5,4 "	0,17 "
29,9 "	5,5 "	0,18 "
23,9 "	3,1 "	0,13 "
16,1 "	1,02 "	0,064 "
11,2 "	1,01 "	0,09 "
4,4 "	0,34 "	0,08 "

Es ist unverkennbar, dass der Process eine bedeutende Abschwächung erlitten hat, nachdem nahezu die Hälfte des Oxyds reducirt ist, während vorher bei gleicher Wärmezufuhr annähernd den vorhandenen Oxydmengen proportional der Wasserstoff gebunden wurde. Woher kommt es nun, dass kleinere Mengen des Oxyds sogar einen geringeren Procentsatz von ihrem Sauerstoff abgeben, während doch die reducirende Wasserstoffmenge relativ noch ein größeres ist. Von bekannten Erscheinungen wüßte ich keine zu nennen, die ähnlicher wäre als das sogenannte Passivwerden mancher Metalle, wie des Eisens und Wismuts mit Salpetersäure. In Sonderheit hat das Verhalten des durch Wasserstoff reducirten Eisens gegen Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht in der That viel Uebereinstimmendes. Auch hier zeigt sich anfangs lebhafte Einwirkung, die dann schliesslich unmerklich wird und erst

durch Erwärmen wieder verstärkt und zu Ende geführt werden kann. Letzteres erfolgt genau in derselben Weise bei der Reduction der Oxyde, durch Erhöhung der Temperatur kann man die Wirkung auf die ursprüngliche Lebhaftigkeit und darüber hinaus nachsteigern. Als Unterschied muß dagegen für die Reduction der Oxyde hervorgehoben werden, daß hier der analog passive Zustand erst nach längerer — stundenlanger — Einwirkung sich bemerklich macht, während er bei Salpetersäure und Metall sofort nach der ersten Berührung bereits eintritt.

Die Ursache der Passivität näher kennen zu lernen, habe ich noch einige Versuche besonders ausgeführt. Möglich erschien es, daß das Kupferoxyd durch längeres Erhitzen zwischen  $136^{\circ}$  und  $156^{\circ}$  eine moleculare Umänderung erfuhr und dadurch widerstandsfähiger wurde. Daher wurde eine neue Probe des Oxyds, 0,341 Grm., in einer Atmosphäre von Stickstoff zwischen den Temperaturgränzen von  $135^{\circ}$  und  $168^{\circ}$   $1\frac{1}{2}$  Stunden erhitzt und dann mit Wasserstoff zusammengebracht. In der ersten Stunde wurden bei Temperaturen von  $143^{\circ}$  bis  $168^{\circ}$  pro 15 Minuten 7,5 bis 6,2 CC. Wasserstoff aufgenommen, also ähnlich wie früher, eine hinderliche moleculare Veränderung des Kupferoxyds durch bloße Erhöhung der Temperatur findet demnach nicht statt.

Andererseits konnte der Wasserstoff an sich eine störende Veränderung erfahren haben, es wurde daher Kupferoxyd und ebenso Zinnoxid in einer Kugelhöhre in dem Sandbad erhitzt, während getrockneter Wasserstoff hindurchströmte. Die Einwirkung gab sich jetzt erst bei etwas höherer Temperatur zu erkennen und die Reduction erfolgte nicht schneller als früher, obgleich beim Kupferoxyd bis auf  $180^{\circ}$  erhitzt wurde. Da das stetige Zuströmen von frischem Wasserstoffgas auf den Gang des Processes somit ohne Einfluß war, so ist die Annahme einer einseitigen Veränderung des Wasserstoffs ebenfalls ausgeschlossen.

Um festzustellen, ob die Berührung des Oxyds mit dem

reducirten Metall hier von Bedeutung ist, wurde rothes Quecksilberoxyd reducirt. Die Zersetzung desselben habe ich in einer früheren Arbeit zwischen 220° und 230° erfolgreich angegeben und bei diesen Temperaturen ist die Spannkraft des Quecksilberdampfes hinreichend groß, um in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge des Metalls nach seiner Ausscheidung entfernt vom Sandbad an den kälteren Stellen der Glasröhre sich absetzen zu lassen. Die Tröpfchen desselben zeigten sich in der That etwa 4 Centim. vom Oxyd entfernt und in dem letzteren war nichts von Metall zu bemerken. Es wurden 0,490 Grm. Quecksilberoxyd verwendet und der Gang des Processes war der folgende.

Zeit der Einwirkung	Temperatur	Verschwundener Wasserstoff	
		im Ganzen	pro 15 Min.
15 Minuten	224° bis 234°	2,1 CC.	—
15 "	234° " 248°	2,0 "	—
15 "	248° " 237°	2,0 "	—
75 "	237° " 230°	5,5 "	1,1 CC.
15 "	230° " 228°	0,96 "	—
15 "	228° " 232°	0,8 "	—
135 "	232° " 243°	7,6 "	0,84 CC.
120 "	239° " 223°	3,6 "	0,45 "
120 "	223° " 250°	2,5 "	0,3 "
60 "	250° " 263°	2,1 "	0,5 "
15 "	263° " 254°	0,56 "	—
15 "	254° " 237°	0,5 "	—
60 "	237° " 242°	0,7 "	0,18 CC.
60 "	242° " 240°	0,72 "	0,18 "
60 "	240° " 239°	0,54 "	0,14 "
300 "	239° " 252°	2,1 "	0,10 "
210 "	252° " 275°	2,1 "	0,15 "
12 Stunden	275° " 228°	2,4 "	0,05 "

Die Reductionsröhre war dieses Mal enger, man darf daher und wegen der veränderten Temperaturverhältnisse die gefundenen Resultate den beim Kupferoxyd gewonnenen nicht parallel stellen. Vergleicht man sie jedoch unter einander, so findet man den Verlauf der Reduction dem früheren durchaus entsprechend. Das zeigt uns z. B. die drittletzte Zeile, hier ist die Temperatur durchschnittlich höher als in jedem der drei ersten Versuche, die Menge des nachher noch vorhandenen Oxyds beträgt  $\frac{1}{8}$  der ursprünglichen, aber die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs nur  $\frac{1}{16}$ . Die Abschwächung der Reduction giebt sich mithin auch da deutlich zu erkennen, wo das in der Zersetzung begriffene Oxyd nicht mit ausgeschiedenem Metall in Berührung steht.

Ogleich ohne Erhöhung der Temperatur die vollständige Zersetzung der Oxyde zu erreichen war, so konnte doch nach dem Gange der Reduction die Frage aufgeworfen werden, ob die Oxyde durch ihre ganze Masse gleichartig constituirt sind oder ob nicht ein Theil des Sauerstoffs fester gebunden ist. Zur Entscheidung dieser Frage bot ein Parallelversuch mit Quecksilberoxyd, in welchem dieses durch Wärme allein zersetzt wurde, eine passende Gelegenheit. Es wurde ungefähr 1 Grm. des Oxyds einer zur Zersetzung ausreichenden, ziemlich gleichmäßigen Wärme ausgesetzt und das ausgeschiedene Gas in einer getheilten Röhre aufgefangen, so daß das Volumen desselben nach verschiedenen Zeitabschnitten leicht bestimmt werden konnte. Die Zersetzung war in 5 Stunden beendet, das Volumen des entweichenden Gases nahm mit der Zeit ab, indessen ganz im Gegensatz zu der beschriebenen Reductionerscheinung in viel geringerem Maasse als die Menge des Oxyds selbst. Das verhältnißmäßig größere Wärmequantum, welches sich auf eine geringere Menge des Oxyds vertheilt, macht in diesem entsprechenden Verlauf des Processes sich geltend. Daß das Oxyd einen Theil seines Sauerstoffs fester gebunden halte, ist nach dem beschriebenen Versuche nicht mehr wahrscheinlich.

Es bleibt mithin nichts Anderes übrig, als anzunehmen, daß durch die fortgesetzte Einwirkung des Wasserstoffs auf die Oxyde die letzteren von ihrer chemischen Anziehungskraft verlieren. Da sie eine größere Wärme zur Zersetzung nicht erfordern, so kann man nicht etwa durch geringere Entfernung der Sauerstofftheilchen von dem Metall die Erscheinung erklären wollen, bei derselben absoluten Entfernung scheint durch die Reductionsbewegung benachbarter Theile eine Gruppierung der Atome zu erfolgen, die den Eintritt des Wasserstoffs erschwert. Die Annahme eines dem chemischen Processe hinderlichen elektrischen Zustandes ist durch keinen Grund gerechtfertigt, warum sollte dieser Zustand erst nach längerem Fortgang der Reaction eintreten und nicht gleich zu Anfang?

Es war mir von Interesse, in einer neuerdings veröffentlichten Arbeit von L. Bell <sup>1)</sup> zu lesen, daß die Reduction der Metalloxyde durch Kohlenoxyd einen ähnlichen Verlauf nimmt, wie ich ihn für Wasserstoff gefunden, nach siebenstündiger Dauer des Reductionsprocesses enthielt Kupferoxyd noch 1,9 Proc. Sauerstoff. In derselben Weise bemerkt H. Rose in seinem Handbuch der analytischen Chemie bei der Scheidung von Kobalt und Mangan durch Reduction des Chlorkobalts mit Wasserstoff, daß die vollständige Beendigung der Reaction sehr schwer herbeizuführen sey. Auch scheint mir die außerordentlich schwierige und sehr zeitraubende Beendigung der Oxydation von Zink, Kupfer, Zinn, Blei, Quecksilber beim Erhitzen an der Luft mit dem Verhalten der Oxyde zu Wasserstoff nahe verwandt zu seyn und somit handelte es sich hier um eine Erscheinung von allgemeinerer Verbreitung.

Schon bei Gelegenheit der mehrfach erwähnten früheren Untersuchung hatte ich festgestellt, daß durch Vermengung der Oxyde mit solchen Stoffen, die an der Zersetzung keinen Antheil nehmen, der Reductionsprocess erheblich verändert werden kann. Vergeblich habe ich jedoch versucht, durch mehrere nach dieser Richtung ange-

1) *Chem. News*, 23, 258 et 267.

stellte Versuche Stoffe ausfindig zu machen, die jene Passivität gänzlich zu beseitigen im Stande wären. Von denselben will ich nur erwähnen, daß ein Zusatz von Borsäure oder von Jod bei einigen Oxyden die Reduction erschwerte, während ein Vermischen mit ein paar Tropfen Barytwasser den entgegengesetzten Erfolg hatte, metallisches Quecksilber zeigte gar keinen Einfluß.

Je mehr die Temperatur über den Reduktionspunkt erhöht wird, desto schneller ist der Proceß beendet. Innerhalb bestimmter Gränzen erweist sich also lange andauernde niedrige Temperatur von gleicher Wirkung mit einer höheren von kurzer Dauer. Kupferoxyd z. B. über den Siedepunkt des Quecksilbers, aber noch nicht bis zum Glühen erhitzt, verlor in  $\frac{3}{4}$  Stunden allen Sauerstoff bis auf die letzte Spur.

Uebrigens dürfte die Untersuchung des Ganges der Reduction bei verschiedenen Oxyden und dann wieder bei demselben Oxyde unter dem Einfluß verschiedener Temperaturen zu recht lohnenden Resultaten führen und ich hoffe dieser Arbeit vielleicht später einmal mit Hülfe eines guten Thermoregulators mich unterziehen zu können.

Weil die quantitative Bestimmung der Oxyde ein längeres Erhitzen bedingte, so war es erforderlich festzustellen, ob nicht ein mehrere Stunden andauernder Versuch Reductionswirkungen erkennen läßt, die in kürzerer Zeit unmerklich waren. Zu dem Ende wurden 0,561 Grm. Kupferoxyd, dessen Reduction früher bei 135° beobachtet war, mit Wasserstoff 2 $\frac{1}{4}$  Stunden lang in einem Paraffinbad bei einer in den Gränzen von 109° und 126° wechselnden Temperatur erhalten, es verschwand dabei  $\frac{1}{10}$  CC. des Gases. Dann wurde 1 $\frac{1}{2}$  Stunden bis 130° erhitzt, es war  $\frac{1}{2}$  CC. verschwunden. Langsam ansteigend erreichte die Temperatur 134° und nun fing das Sperrwasser eben an sichtbar zu steigen. In einem zweiten Versuche zeigte sich bei 1 $\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen bis 129° nur die Spur einer Einwirkung, lebhaft wurde dieselbe erst bei 139°. Nachdem indessen etwas metallisches Kupfer durch Reduction ge-

bildet war, gab sich ganz entschieden eine leichtere Reducirbarkeit zu erkennen, indem jetzt bei einstündigem Erhitzen zwischen 115° und 125° einmal  $\frac{6}{10}$  und dann  $\frac{7}{10}$  CC. Wasserstoff aufgenommen wurden. Bei sich mehrendem Kupfer verlor der Wasserstoff später sogar zwischen 100° und 120° in 6 Stunden 6,3 CC. und noch bis 82°, allerdings mehr und mehr abnehmend, war die Reduction nachzuweisen, zwischen 82° und 72° dagegen blieb das Volumen des Wasserstoffs 14 Stunden lang ganz unverändert, so daß 82° als die untere Gränze für die Einwirkung des Wasserstoffs angesehen werden konnte.

Die Gegenwart des Metalles ist also nicht nur, wie früher festgestellt, nicht hinderlich für die Reduction, sondern sie fördert sie sogar. Die beiden Versuche stehen in vollständiger Uebereinstimmung und es erscheint nun wahrscheinlich, daß die unverhältnißmäßig lange Dauer der Reduction von Quecksilberoxyd daher rührt, daß dort kein Metall mit dem Oxyd in Berührung bleibt.

Die Reductionstemperatur des Kupferoxyds war — wie bemerkt — auf Grund früherer Versuche zu 135° angegeben und es findet diese Angabe in dem Vorstehenden eine neue Bestätigung.

Höchst interessant und beachtenswerth ist die Analogie, welche die Reduction des Kupferoxyds zu erkennen giebt mit der Zersetzung chemischer Verbindungen durch die Wärme und mit dem Verdunsten und Sieden. So wie der völligen Zersetzung die Dissociation, dem Sieden die Verdunstung vorausgeht, so der lebhaften Reduction die langsame, und außerdem werden Dissociation, Verdunstung, wie langsame Reduction um so beträchtlicher, je höher die diese Erscheinungen bedingende Temperatur ansteigt. Langsame und lebhafte Reduction sind allerdings nur relativ verschieden nachgewiesen, indessen weist die plötzliche Beschleunigung des Processes an einer bestimmten Temperaturgränze vom fast Unmerklichen zur lebhaft vorschreitenden Reaction auf einen thatsächlich verschiedenen Hergang hin. Daß die Reduction übrigens nicht eine aus

einer vorausgegangenen Dissociation oder Zersetzung hervorgehende Erscheinung ist, wie man vielleicht vermuthen könnte, wurde noch durch einen besonderen Versuch nachgewiesen. Kupferoxyd wurde drei Stunden lang über einer Spirituslampe, also weit über die Reductionstemperatur, in einer Kugelhöhre erhitzt, während ein Strom von Kohlensäure durch die Röhre hindurchströmte. Da die Kohlensäure bei dieser Temperatur nach den vorliegenden Erfahrungen noch weit entfernt ist, von Kupfer zersetzt zu werden, so hätte eine Dissociation des Oxyds durch Gewichtsabnahme sich bemerklich machen müssen, das Gewicht war aber ganz unverändert geblieben. Die Reduction erfolgt mithin bei einer Auflockerung der Molecüle, die der Dissociation noch vorausgeht.

Weil das von metallischem Kupfer freie Kupferoxyd erst ganz nahe unter dem Reductionspunkt merkliche Mengen von Wasserstoff aufnimmt, so war die Scheidung von dem zunächst in Betracht kommenden Silberoxyd, dessen Reductionstemperatur  $75^{\circ}$  beträgt, durch sein Verhalten nicht verhindert. Bleioxyd, 44 Stunden lang bei der Reductionstemperatur des Kupferoxyds mit Wasserstoff zusammengebracht, verringerte gleichfalls das Volumen desselben nicht im Geringsten.

Nachdem so die Möglichkeit einer genauen Bestimmung von Oxyden neben einander durch auf einander folgende Steigerungen der Temperatur nachgewiesen war, ging ich dazu über, die Brauchbarkeit dieser durch ihre Einfachheit ausgezeichneten Methode für einzelne Fälle zu prüfen.

Vereinzelt sind quantitative Bestimmungen durch Reduction mit Wasserstoff wohl empfohlen, doch nur bei sehr weit abstehenden Reductionstemperaturen und nicht mit Anwendung des Gasvolumens als des bestimmenden Maasses. So bestimmt Rivot<sup>1)</sup> das Eisenoxyd neben Chromoxyd und Thonerde durch Wasserstoff in der Rothglühhitze, Ullgren<sup>2)</sup> in derselben Weise Kobalt und Nickel neben

1) *Ann. de chim. et de phys.* T. 30, p. 188.

2) *Berzelius, Jahresber.* 21, 145.

Zink. Auch Bobierre<sup>1)</sup> benutzt den Wasserstoff zur Analyse von Legirungen aus Kupfer und Zink, aber nur, um die beiden Metalle sauerstofffrei in der Rothgluth dem strömenden Wasserstoff auszusetzen und so das Zink dampfförmig fortzuführen.

#### Kupfer und Zink.

Die beiden Metalle in einer solchen Reinheit, wie sie als chemisch rein käuflich zu haben sind, wurden durch reine Salpetersäure und nachheriges Glühen in Oxyde übergeführt. 1,619 Grm. Zink und 0,719 Grm. Kupfer waren für die Auflösung in Salpetersäure abgewogen. Die Reductionstemperatur des Kupfers ist 135°, die des Zinks Rothglühhitze. In der knieförmig gebogenen Röhre wurden 0,552 Grm. des Gemenges der Oxyde mit einer Spirituslampe weit unter der Glühhitze gehalten. Nach 5 Stunden war das Volumen des Wasserstoffs constant, die verschwundene Menge desselben zeigte 0,034 Grm. Sauerstoff an, die Rechnung ergab 0,0338 Grm., also genau dasselbe Resultat. Da der Temperaturabstand hier ein so großer, so kann man die Bestimmung auch in einer Kugelhöhre vornehmen, welche von trockenem Wasserstoff durchströmt wird. In einer solchen verloren 0,627 Grm. des vorigen Gemenges mit einem Bunsen'schen Brenner bis nahe zur Rothgluth erhitzt in 1 Stunde 0,036 Grm., in 1½ Stunden 0,38 Grm., in 7¼ Stunden ebenfalls 0,038 Grm., die Rechnung verlangt 0,0387 Grm.

#### Kupfer und Silber.

Reductionstemperatur 135° und 75°. Das zur Verwendung gebrachte Silber war sorgfältig gereinigt, das Kupfer in diesem wie den folgenden Versuchen das beim vorigen bezeichnete. Es wurden 0,061 Grm. Kupfer und 0,327 Grm. Silber abgewogen, durch Salpetersäure gelöst und die Lösung in heiße Kalilauge gegossen, der Niederschlag filtrirt und bis 200° getrocknet. Auf diese Weise wurde an Sil-

1) *Compt rend.* T. 36, p. 224.

beroxyd etwa gebundene Kohlensäure wieder entfernt. 0,355 Grm. des Gemenges wurden in die Versuchsröhre gebracht und durch die Dämpfe von siedendem Wasser dadurch erhitzt, daß über den kurzen Schenkel der Röhre, welcher die Oxyde faßte, ein weites und zum Theil mit Wasser gefülltes Probirglas geschoben wurde. Das Wasser des Probirglases wurde dann durch eine Spirituslampe im Sieden erhalten. Nach 45 Stunden der Einwirkung wurde die letzte Veränderung im Stande des Sperrwassers notirt, dann 15 $\frac{1}{2}$  Stunden lang das Sieden noch unterhalten, ohne daß das Wasserstoffvolumen abnahm, so daß das Ende der Reaction mit Sicherheit constatirt war. Es waren 20 $\frac{1}{2}$  CC. Wasserstoff verschwunden, entsprechend 20,9 Milligramm Sauerstoff. Nachher wurde dann zur Bestimmung des Kupferoxyds kurze Zeit bis zur Rothgluth erhitzt und jetzt verschwanden 17 $\frac{1}{2}$  CC. Wasserstoff, welche 12,3 Milligramm Sauerstoff anzeigen. Statt die gefundenen 20,9 verlangt die Rechnung 20,5 Milligrm. Sauerstoff für Silber und für Kupfer 12,8 statt 12,3 Milligrm.

#### Kupfer und Wismuth.

Die Reductionstemperatur für Wismuthoxyd wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt und lebhafte Reduction erst zwischen den Siedepunkten des Quecksilbers und dem des Schwefels gefunden, während eine schwache Einwirkung bereits bei viel geringeren Wärmegraden sich bemerklich machte. Wismuthoxyd wurde dargestellt aus käuflichem Wismuth durch Auflösen desselben in Salpetersäure, Ausfällen mit Wasser und gelindes Glühen des weißen Niederschlags. 0,597 Grm. dieses Oxyds wurden mit 0,301 Grm. Kupfer und mit reiner Salpetersäure zusammengebracht, zur Trockne eingedampft und geglüht. Von dem Rückstand wurden 0,171 Grm. in die Versuchsröhre gebracht und im Sandbade bis 170° erwärmt. Nach 26 Stunden war die Reaction beendet und es waren 20,2 Milligrm. Sauerstoff des Kupfers gefunden, während die Rechnung 20,04 verlangt. In einem folgenden Ver-

suche zeigte sich bei stärkerem Erhitzen bis  $215^{\circ}$  das Volumen des Wasserstoffs nach zwei Stunden bereits mehr wenig veränderlich und es waren in der That von 16,9 Milligramm Sauerstoff des Kupferoxyds schon 16 Milligramm durch Wasserstoff gebunden.

#### Kupfer und Cadmium.

Cadmiumoxyd, aus schwefelsaurem Salz durch Fällung mit Aetzkali und nachheriges Glühen des sorgfältig ausgewaschenen Niederschlags erhalten, ließ zwischen  $250^{\circ}$  und  $260^{\circ}$  die Einwirkung des Wasserstoffs deutlich erkennen, über  $270^{\circ}$  wurde dieselbe ganz lebhaft. Ein Gemenge aus 0,133 Grm. Kupferoxyd und 0,104 Grm. Cadmiumoxyd wurde im Sandbad bis  $170^{\circ}$  erhitzt, nach 22 Stunden war das Volumen des Wasserstoffs constant. Zur Ermittlung des Cadmiums mußte dann die Temperatur nach 4 Stunden nahe der Glühhitze gehalten werden. Die Resultate sind 28,4 Milligramm Sauerstoff für Kupfer, 14,3 Milligramm für Cadmium, die Rechnung ergiebt die Zahlen 28,5 und 13, für Cadmium sind also 1,3 Milligramm zu viel gefunden. Dieses Plus rührt wahrscheinlich davon her, daß ein geringer Rest von Sauerstoff durch den Platinschwamm nicht entfernt war und nun in der hohen Temperatur sich mit Sauerstoff verbunden hatte. Diese Verbindung erfolgt in Gegenwart von reducirtem Kupfer ungefähr bei  $260^{\circ}$  ( $264^{\circ}$ ) und die bei und über dieser Temperatur gemachten Bestimmungen ergeben deshalb event. das Volumen des Wasserstoffs in fehlerhafter Weise um das dreifache Volumen des aus der Luft zurückgebliebenen Sauerstoffs vergrößert. Da die Menge des Kupferoxyds richtig gefunden war, so ist die Bestimmungsmethode an sich auch für den vorliegenden Fall als brauchbar erwiesen anzusehen.

#### Kupfer und Blei.

Reductionstemperatur des Bleioxyds  $310^{\circ}$  bis  $315^{\circ}$ . Von den reinen Metallen Kupfer und Blei wurden 0,410 und 0,294 Grm. abgewogen, in Salpetersäure gelöst, zur Trockne

eingewirkt wurde, die Lösung wurde nach dem Erhitzen im Wasserbad abgedampft.

Rückstand und Säure in der ersten Schmelze, die nach dem Erhitzen bei  $135^{\circ}$  in 9 Stunden versetzt wurde, konnte bis zu einem gewissen Grade die Menge der

sind bestimmt

derer durchgefälligt wurden. 1) P. Pog.

eingedampft und stark geglüht. 0,150 Grm. des Gemenges wurden bis 185° erhitzt. Nach 45 Stunden war die Reaction beendet und es waren 19,2 Milligramm. Sauerstoff verschwunden, während nach der Rechnung 18,8 Milligramm. im Kupferoxyd vorhanden waren. Für Blei wurden beobachtet 4,5 Milligramm. statt 4,2 Milligramm.

#### Kupfer und Zinn.

Reductionstemperatur des Zinnoxys bei 174°. 0,317 Grm. und 0,496 Grm. der reinen Metalle wurden durch Salpetersäure oxydirt, ausgeglüht und von dem Gemenge 0,158 Grm. in die Versuchsröhre gebracht. Hier zeigte sich nun zum ersten Mal die Reductionstemperatur des Kupferoxyds entschieden niedriger als bei dem reinem Oxyd, die Reduction war von 100° an aufwärts deutlich wahrnehmbar, während bei den früheren Versuchen eine Einwirkung unter 135° nicht aufgefallen war. Ueberhaupt verlief die Reduction des Kupferoxyds in diesem Fall auffallend schnell, nach 9 Stunden erwies sich die Höhe der Wassersäule in der Versuchsröhre constant, obschon nur bis 160° erhitzt werden konnte. Das Zinnoxid wurde nachträglich durch Erhitzen bis zur Rothgluth in zwei Stunden reducirt. Gefunden waren für Kupfer 12,3, für Zinn 21,1 Milligramm., während die Rechnung in fast vollständiger Uebereinstimmung die Zahlen 12,38 und 21,1 ergibt.

#### Kupfer und Eisen

sind schon früher <sup>1)</sup> als durch Wasserstoff neben einander bestimmbar bezeichnet.

#### Silber und Eisen,

deren Reductionstemperatur 75° und 285° beträgt, wurden durch Salpetersäure gelöst und ihre Oxyde durch Alkali gefällt. Beim Erhitzen bis 170° war die Reaction in einer Stunde beendet, aber der verschwundene Wasserstoff ergab

1) Pogg. Ann. Bd. 136, S. 65.

Poggendorff's Annal. Bd. CLIII.

mehr als die doppelte Menge des im Silber vorhandenen Sauerstoffs, auch ein zweiter Versuch brachte dasselbe Resultat. Vielleicht entsteht hier eine Verbindung der beiden Oxyde, ihre Bestimmung durch Reduction mit Wasserstoff ist wenigstens ohne Weiteres nicht ausführbar.

#### Silber und Blei

wurden durch Salpetersäure oxydirt und die Oxyde durch Alkali gefällt, nur wurde wegen des Bleioxyds ein Ueberschuß an Alkali vermieden. Trotz des lange fortgesetzten Auswaschens zeigte das Gemenge später beim Erhitzen noch gelbrothe Dämpfe und die Menge des Sauerstoffs wurde für das Silberoxyd viel zu groß gefunden. Jedenfalls liegt das Hinderniß in der Härtnäckigkeit, mit welcher das Blei die Salpetersäure zurückhält. Durch Behandeln der Oxyde mit Essigsäure und nochmaliges Ausfällen kann dieser Uebelstand möglicher Weise beseitigt werden, ich habe es indessen nicht versucht.

#### Arsen und Antimon

ließen sich in einem Gemenge von ihren höchsten Oxydationsstufen durch Wasserstoff nicht bestimmen, obgleich deren Reductionstemperaturen  $145^{\circ}$  und  $215^{\circ}$  weit genug von einander abstehen. Ob ihre Dreifach-Schwefelmetalle der Reductionsmethode zugänglich sind, gedenke ich später einmal festzustellen.

#### Quecksilber und Eisen.

Reductionstemperatur des gelben Quecksilberoxyds  $127^{\circ}$ , des rothen von  $220^{\circ}$  bis  $230^{\circ}$ , des Eisenoxyds  $285^{\circ}$ . Die beiden Metalle wurden durch Salpetersäure gelöst und die Lösung in Aetzkali gegossen, so daß das Quecksilberoxyd in der Form der gelben Modification anzunehmen war, was der Erfolg durch die niedrigere Reductionstemperatur auch bestätigte. Die Reaction erschien beim Erhitzen bis  $160^{\circ}$  nach 25 Stunden beendet und es waren in dem Gemenge

19,6  
Die F  
noch  
sprich  
der M  
zu er  
perat  
heblie  
ren a  
A  
der P  
ter fe  
neben  
Ergel

0,7  
Zink  
als s  
erhitz  
stant  
Erhit  
gluth  
Wass  
Es v  
16,8  
gram

K  
tersä  
0,292  
ten b  
ein v  
bei m  
0,9 C

19,6 Milligrm. Sauerstoff für Quecksilber nachgewiesen. Die Rechnung verlangt 20,5 Milligrm. und somit war wohl noch ein Geringes an Sauerstoff rückständig. Der Versuch spricht jedoch ausreichend zu Gunsten der Ausführbarkeit der Methode, wenn auch große Genauigkeit so nicht leicht zu erreichen scheint. Uebrigens kann jedenfalls die Temperatur für die Reduction des Quecksilberoxyds noch erheblich über  $160^{\circ}$  gesteigert und damit das ganze Verfahren abgekürzt werden.

Andere Gemenge aus zwei Oxyden habe ich bis jetzt der Prüfung nicht unterworfen, sondern ich habe nun weiter festzustellen gesucht, ob nicht drei oder mehr Oxyde neben einander zu bestimmen sind. Folgendes ist das Ergebniss.

#### Kupfer, Eisen und Zink.

0,719 Grm. Kupfer, 0,490 Grm. Eisendraht und 0,832 Grm. Zink wurden durch Salpetersäure in Oxyd übergeführt und als solche geglüht. 0,220 Grm. dieses Gemenges bis  $170^{\circ}$  erhitzt, ergaben nach zehnstündiger Einwirkung ein constantes Wasservolumen, das bei späteren vierzehnstündigem Erhitzen bis  $165^{\circ}$  unverändert blieb. Dann nahe zur Rothgluth erhitzt zeigte das Gemenge eine neue Aufnahme von Wasserstoff, die nach 26 Stunden ihr Ende erreicht hatte. Es waren nun gefunden für Kupfer 17,5, für Eisen 16,8 Milligrm. Die Rechnung verlangt 17,5 und 16,0 Milligramm und die Uebereinstimmung ist ausreichend.

#### Kupfer, Cadmium und Zink.

Kupfer, Cadmiumoxyd und Zinkoxyd wurden in Salpetersäure aufgelöst und die eingedampfte Masse geglüht. 0,292 Grm. desselben in die Versuchsröhre gebracht zeigten beim Erhitzen bis  $175^{\circ}$  schon nach drei Stunden schon ein wenig mehr veränderliches Wasserstoffvolumen, das bei neunstündigem späteren Erhitzen bis  $164^{\circ}$  nur noch 0,9 CC. verlor. Darauf wurde die Temperatur zur an-

fangenden Glühhitze gesteigert und nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden erschien die Reaction beendet. Durch die Rechnung bestimmte sich die Sauerstoffmenge des Kupferoxyds zu 25,2, des Cadmiumoxyds zu 10,9 Milligrm., der Versuch hatte die Zahlen 24,2 und 11,2 ergeben, ein für technische Analysen noch ausreichend genaues Resultat.

#### Kupfer, Zinn, Blei und Zink.

Es wurden mit Hülfe von Salpetersäure in Oxyd übergeführt 0,377 Grm. Kupfer, 0,362 Grm. Zinn, 0,437 Grm. Blei und 0,365 Grm. Zink. Von dem Gemenge der Oxyde kamen 0,127 Grm. zur Verwendung. Der förderliche Einfluß, den bei einem Gemenge von bloßem Kupferoxyd und Zinnoxid das letztere auf die Reduction des ersteren ausgeübt hatte, war in diesem complicirteren Gemenge nicht zu erkennen. Bei  $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen bis über  $130^\circ$  blieb das Volumen des Wasserstoffs unverändert, von  $137^\circ$  an wurde die Einwirkung merklich und erschien bei einem Ansteigen der Temperatur bis  $165^\circ$  nach 22 Stunden beendet. Die Sauerstoffmenge des Kupferoxyds ergab sich als richtig ermittelt, denn statt der gefundenen 6,5 Milligrm. verlangte die Rechnung 6,46. Beim Festhalten der Temperatur zwischen  $225^\circ$  und  $265^\circ$  war es dagegen selbst durch 88stündige Reaction nicht möglich, allen Sauerstoff des Zinnoxids zu entfernen, es schien vielmehr als würde die Einwirkung nach der Entfernung des halben Sauerstoffs zum Stehen kommen, aber das lag doch nur in dem bedeutenden Heruntergehen des Processes, und da nun so kein Ende abzusehen war, so wurde die Temperatur bis zur anfangenden Glühhitze gebracht und damit die Gesamtmenge des im Zinnoxid und Bleioxid enthaltenen Sauerstoffs an Wasserstoff gebunden. Nach fünfständigem Erhitzen erwies sich der Wasserstand in der Versuchsröhre constant und jetzt waren 10,4 Milligrm. statt der berechneten 9 gefunden. Eine neue Bestimmung, bei welcher der in der Versuchsröhre rückständige Sauerstoff durch

Phosphor fortgenommen war, ergab in 0,118 Grm. des Gemenges 5,95 statt 6,08 Milligramm. und 8,1 statt 8,3, also ganz befriedigende Resultate. War demnach die Bestimmung der vier Oxyde neben einander nicht möglich, so ist doch die Brauchbarkeit der Methode für die beiden Gruppen Kupfer, Zinn, Zink und Kupfer, Blei, Zink gleichzeitig durch den vorstehenden Versuch erwiesen.

#### Kupfer, Mangan, Eisen, Zink.

Das Mangan wurde als Oxyduloxyd gewogen, mit den drei anderen Metallen in Salpetersäure gegeben und war später nach dem Ausglühen <sup>1)</sup> als Manganoxyd vorhanden anzusehen. Es muß dasselbe wohl mit den anderen Oxyden, namentlich mit Kupferoxyd in Verbindung treten, denn obgleich nur bis 175° erhitzt wurde und der Reductionspunkt vom Manganoxyd bei 230° liegt, wurden statt 12,8 Milligramm. Sauerstoff 20,6 für Kupfer gefunden, ohne daß die Reaction ihr Ende erreicht hatte. Hier ist also die Methode nicht anwendbar und an anderen Gruppen von vier Metallen habe ich sie nicht geprüft.

Ueberblickt man die gewonnenen Resultate, so fällt es wiederholt auf, daß bei zwei auf einander folgenden Reductionen, wenn für die erste die Erhöhung der Temperatur einen geringeren Spielraum hat als für die zweite, die zuerst gefundene Zahl etwas zu klein und dafür die zweite um so größer ausfällt. Es liegt das unzweifelhaft in der besprochenen Schwierigkeit, den letzten Rest von Sauerstoff fortzunehmen. Die Versuchsfehler gehen indessen fast nirgends über das gewöhnliche Maß hinaus, der Sauerstoff wird bis auf das Milligramm. gefunden und jedenfalls ist bei Verwendung größerer Mengen von Oxyd der Procentgehalt an den einzelnen Bestandtheilen recht genau anzugeben. Diese Verwendung größerer Gewichtsmengen macht aber durchaus keine Schwierigkeit, da nach den vorliegenden Erfahrungen die Dauer des Versuchs bei einem

1) Krüger, Ann. d. Chem. und Pharm. 87, 264.

größeren Quantum an Oxyd nicht merklich zunimmt und es wird deshalb der größte Uebelstand, an dem die vorgeschlagene Methode leidet, die lange Versuchsdauer, dadurch nicht vermehrt.

Der größte und sehr bedeutende Vorzug des neuen Verfahrens beruht in seiner außerordentlichen Einfachheit. Ist das abgewogene Oxyd in die gut gereinigte Versuchsröhre gebracht, so hat der Untersuchende allen Anforderungen genügt, die an seine Geschicklichkeit im Experimentiren gestellt sind. Mit einem bei dem gegebenen meist weiten Spielraum für die Temperatur nur einigermaßen zuverlässigen Thermoregulator — ich selbst verschaffte mir ihn leider zu spät — ausgestattet, hat er nichts weiter nöthig, als zeitweise den Wasserstand, die Temperatur, den Barometerstand zu notiren und er hat alle Thatfachen gesammelt, die zur Berechnung der Analyse nöthig sind. Nachdem einmal durch meine Versuche die allerdings zeitraubenden und ermüdenden Beobachtungen der Reductionsdauer für eine bestimmte Temperatur gemacht sind, ist dadurch die Feststellung des Endes der Reaction wesentlich erleichtert.

Der Apparat ist einfach, doch wird eine beträchtliche Menge von Leuchtgas verbraucht.

Da die meisten der versuchten Analysen sich ausführbar erwiesen haben, so verdient daraus als theoretisch wichtiges Resultat hervorgehoben zu werden, daß die Oxyde, auch wenn sie aus einer Lösung gemeinschaftlich niedergeschlagen wurden, doch als unverbunden in dem Niederschlage neben einander gelagert anzusehen sind.

Hält man unter den ausgeführten Analysen nach ihren Ergebnissen eine Auslese, so können folgende Combinationen als durch den Versuch bewährt hingestellt werden: Kupfer und Zink; Kupfer und Silber; Kupfer und Wismuth; Kupfer und Cadmium; Kupfer und Blei; Kupfer und Zinn; Kupfer und Eisen; Quecksilber und Eisen; Kupfer, Eisen und Zink; Kupfer, Cadmium und Zink für

techn  
und  
V  
der  
zu e  
vorbe  
saure  
thode

§  
Drab  
wärn  
zwan  
Art:  
artig  
und  
zum  
heite  
vorg

sehr  
tes  
sich  
zahl  
Le  
nifs  
ver  
sch

technische Analysen; Kupfer, Zinn und Zink; Kupfer, Blei und Zink.

Wegen der langen Versuchsdauer ist das Verfahren in der beschriebenen Form für die quantitative Analyse nicht zu empfehlen und es muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, ob etwa durch Verwendung salpetersaurer oder anderer Metallsalze statt der Oxyde die Methode zu verbessern und weiter zu entwickeln ist.

## II. Thermoelektrische Studien; von E. Budde.

§. 1. Es ist allgemein bekannt, daß im Innern eines Drahtes, der aus einem einzigen Metall besteht, durch Erwärmung elektromotorische Kräfte entstehen können. Und zwar sind diese elektromotorischen Kräfte von zweierlei Art: sie können herrühren 1) von dauernden Ungleichartigkeiten der Structur, die in dem Draht gegeben sind und bei der Erwärmung als elektromotorische Differenzen zum Vorschein kommen; 2) von temporären Verschiedenheiten, welche durch die bloße Temperaturerhöhung hervorgerufen werden.

Die elektromotorischen Differenzen der ersten Art sind sehr bekannt. Man weiß, daß härtere Stellen eines Drahtes gegen weichere, krystallinische gegen amorphe usw. sich thermoelektrisch wirksam zeigen können, und die zahlreichen Versuche von Franz, Gaugain, Bequerel, Leroux und Anderen lassen sich kurz zu dem Ergebnisse zusammenfassen, daß zwei irgendwie in ihrer Structur verschiedene Theile desselben Metalls sich wie zwei verschiedene Metalle gegen einander verhalten.

Wir wollen uns nun aber einen Draht denken, der, wenn er seiner ganzen Länge nach auf eine bestimmte Temperatur  $t_1$  gebracht ist, sich vollkommen homogen zeigt; wir wollen ferner voraussetzen, daß bei den Erwärmungen und Abkühlungen, die man etwa mit ihm vornimmt, keine *dauernde* Härtung oder sonstige Structuränderung an einzelnen seiner Theile bewirkt werde: dann weiß man, daß auch in einem solchen Draht, den wir im folgenden *κατ' ἐξοχήν* einen „gleichartigen“ nennen werden, durch bloße Temperaturverschiedenheiten elektromotorische Kräfte auftreten können. Bei vielen Metallen nämlich, wahrscheinlich bei allen, involvirt eine hinreichend große Temperaturerhöhung ganz von selbst eine Aenderung der molecularen Constitution, vermöge deren das heiße Metall sich gegen das kalte wie ein anderer Körper verhält. Den thermoelektrischen Kräften, welche durch diese, bloß von der Temperatur abhängigen Constitutionsdifferenzen hervorgerufen werden, gelten die folgenden Bemerkungen.

§. 2. Man schließt bekanntlich indirect auf ihr Daseyn. Die Metalle ändern beim Erwärmen ihre Stellung in der thermoelektrischen Reihe; daraus folgt, daß ihr Verhalten gegen die Elektrizität mit der Temperatur variiert. Für den Fall, wo bei hinreichender Erwärmung einer Contactstelle zwischen zwei Metallen eine Umkehrung des thermoelektrischen Stromes eintritt, hat Clausius in seiner fundamentalen Abhandlung „Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die thermoelektrischen Erscheinungen“ (Abb. XII der Sammlung, Pogg. Ann. Bd. XC) in der einfachsten Weise den Beweis geführt, daß die Erscheinung sich nicht durch die Annahme erklären läßt, es finde bloß an den Berührungstellen eine geänderte thermoelektrische Wirkung statt. Man muß im Gegentheil z. B. in der geschlossenen Eisen-Kupfer-Kette vier solche Wirkungen voraussetzen:

I. kaltes Eisen	heißes Eisen
II. heißes Eisen	heißes Kupfer
III. heißes Kupfer	kaltes Kupfer
IV. kaltes Kupfer	kaltes Eisen.

Ist die erste Löthstelle nur wenig erwärmt, so sind die Kräfte I und III sehr unbedeutend, II und IV haben entgegengesetztes Vorzeichen und ihre algebraische Summe (Differenz der absoluten Werthe) liefert den Strom; bei großer Erhitzung aber treten I und III merklich hervor und der Strom hängt ab von der algebraischen Summe  $I + II + III + IV$ , deren Vorzeichen schließlic dem von  $II + IV$  entgegengesetzt wird.

Haben wir hierdurch die Kenntniß von der Existenz der Kräfte I und III erlangt, so knüpft sich daran der Schluß, daß sie in einem gleichartigen Leiter, der eine erwärmte Stelle enthält, das Peltier'sche Phänomen hervorrufen müssen. Diesen Schluß hat Thomson und nach ihm Leroux experimentell bestätigt und damit den zweiten indirecten Beweis für das Auftreten unserer Kräfte geliefert. Sie haben ferner gezeigt, daß das Phänomen nicht an die Existenz dauernder Unregelmäßigkeiten im Draht geknüpft ist, sondern wirklich auch dem „gleichartigen“ Metall zukommt.

§. 3. Wir wollen nun versuchen, die fraglichen Constitutionsänderungen, so weit es angeht, mathematisch zu behandeln. Dabei stützen wir uns auf die Gleichungen für die thermoelektrischen Differenzen, welche Clausius aus dem zweiten Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet hat.

Gegeben sey ein Contact zwischen zwei Metallen  $a$  und  $b$ . Die elektrische Differenz, welche daselbst in Folge der Wirkung der Wärme auftritt, sey  $E$ ; es bezeichne  $e$  die Basis des natürlichen Logarithmensystems,  $C$  die Carnot'sche Function,  $T$  die absolute Temperatur, und  $A$  das calorische Aequivalent der Arbeitseinheit. Dann ist (Clausius l. c. Gl. 14)

$$E = \epsilon \cdot e^{\int \frac{A dT}{C}} \dots \dots \dots (1)$$

und wenn man, wie es jetzt nach dem Vorgange von Clausius allgemein geschieht,  $C = AT$  nimmt (Clausius Gl. 14 a),

$$E = \epsilon T \dots \dots \dots (2).$$

In beiden Gleichungen ist  $\epsilon$  eine GröÙe, welche durch die Natur der Metalle an der Berührungsstelle bestimmt wird. So lange diese sich durch die Erhitzung nicht merklich ändert, ist  $\epsilon$  eine Constante; wenn aber bedeutendere Temperaturerhöhungen diejenigen Constitutionsänderungen hervorbringen, mit denen wir uns eben in der vorliegenden Abhandlung beschäftigen, so kann  $\epsilon$  secundär als eine Function der Temperatur erscheinen, und Gl. 2 braucht sich experimentell nur für geringe Temperaturdifferenzen zu bestätigen. Diefß thut sie bekanntlich, und wir betrachten sie daher als die Fundamentalgleichung, von der wir ausgehen.

Wir denken uns nun einen gleichartigen Draht, bestehend aus einem Metall  $a$ , welches fähig ist, durch Erwärmung seine elektromotorischen Eigenschaften zu ändern. Wir vernachlässigen seine Querdimensionen, nehmen auf ihm einen willkürlichen Anfang an, und nennen  $x$  die Entfernung eines beliebigen Querschnitts von jenem Anfang. Wir betrachten die Strecke  $x_1 x_2$  desselben; ein beliebiges Element  $dx$  auf ihr habe die (absolute) Temperatur  $T$ ; den Endpunkten  $x_1$  und  $x_2$  entsprechen die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ . Die Constitution des Drahtes wird im Allgemeinen mit der Temperatur variiren. Wir denken uns nun die ganze betrachtete Partie auf die fingirte Temperatur  $T = 1$  gebracht, aber so, daßs jedes Element dabei diejenige Constitution behalte, welche ihm bei seiner Temperatur  $T$  zukommt. Dann haben wir also eine Drahtstrecke, auf welcher bei der Temperatur  $1^\circ$  abs. Elemente von verschiedener Constitution in Berührung stehen. Die Potentialfunction  $V$  der Elektricität hat

auf derselben einen variablen Werth, und zwar ist dieser Werth, wenn, wie wir voraussetzen, keine äusseren elektrischen Kräfte auf den Draht wirken, eine bloße Function der gegebenen Constitution, d. h. er ist eine Function der anfänglich gegebenen Temperatur  $T$ , weil nur von dieser die Constitution der Drahtelemente abhängt. Wir schreiben also

$$V = \varphi(T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Die Form der Function  $\varphi$  ist nicht näher bekannt; selbstverständlich ist sie für jedes Metall eine eigene. Zwischen zwei aufeinander folgenden Elementen besteht bei der Temperatur  $1^\circ$  abs. die elektrische Differenz

$$dV = d\varphi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Diese zerfällt möglicher Weise in zwei von einander zu sondernde Theile. Wir wissen nämlich nicht, ob die elektrischen Differenzen, welche wir bei Metallcontacten wahrnehmen, bloß von der an der Berührungsstelle vorhandenen Wärme herrühren, oder ob nebenher noch eine von der Wärme unabhängige Anziehung der verschiedenen Metalltheile auf die Elektricitäten trennend einwirkt (vergl. die Bemerkungen hieüber bei Clausius S. 183 der Sammlung Bd. II). Das erstere anzunehmen wäre einfacher und wohl auch wahrscheinlicher, indessen im Zweifel müssen wir die Möglichkeit des zweiten Falles berücksichtigen. Wir würden also die Differenz  $d\varphi$  in zwei Theile,  $d\psi$  und  $d\chi$  theilen. Der erste,  $d\psi$ , stellt die elektrische Verschiedenheit dar, welche in zwei auf einander folgenden Elementen durch die daselbst vorhandene auseinander treibende Kraft der Wärme producirt wird; der zweite  $d\chi$  diejenige, welche durch die Verschiedenheit der specifischen Anziehung der Elemente gegen die Elektricitäten bedingt ist. Nun kann aber die letztere, wenn sie überhaupt existirt, auf die thermoelektrischen Erscheinungen aus bekannten Gründen gar keinen Einfluß ausüben. Wir lassen sie daher von vornherein bei Seite, und, wenn wir unter  $dE$  nur die eigentlich thermoelektromotorische Differenz der aufeinander folgenden Elemente verstehen, haben wir

$$dE = d\psi \quad \dots \quad (5)$$

und können diese GröÙe  $dE$  so behandeln, als ob  $d\chi$  nicht existirte.  $dE$  unterliegt nun der Gl. (2). Denken wir uns den Draht wieder auf seine ursprüngliche Temperatur zurückgebracht, so berühren einander an der Stelle  $x$  zwei Elemente mit den Temperaturen  $T$  und  $T + dT$ ; es wird also daselbst

$$dE = T d\psi \quad \dots \quad (6)$$

und für die Summe  $E_{1-2}$  der thermoelektromotorischen Differenzen, welche sich auf der Strecke  $x_1 x_2$  bilden, erhalten wir demnach den Ausdruck

$$E_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} T d\psi \quad \dots \quad (7).$$

$\psi$  ist eine Function, in welcher auÙer absoluten Constanten nur  $T$  und Constanten des Metalls  $a$  in irgend welcher Verbindung mit einander vorkommen können. (Sie wird sich vermuthlich, wie ähnliche charakteristischen GröÙen der Metalle, die Wärmeleitung z. B., durch eine empirische Formel, welche für sie die Gestalt

$$\frac{d\psi}{dT} = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 \dots$$

annehmen würde und in der die  $c$  Constanten des Metalles sind, bestimmen lassen.) Hieraus folgt, daÙ der Werth

des Integrals  $\int_{T_1}^{T_2} T d\psi$  für jedes Metall durch die beiden Gränzen eindeutig bestimmt ist und daÙ stets

$$E_{1-2} = -E_{2-1} \quad \dots \quad (8).$$

Wir erhalten also den Satz:

„Die Summe der thermoelektrischen Kräfte, welche in einer gleichartigen Drahtstrecke durch irgendwie vertheilte Temperaturdifferenzen entstehen können, hängt bloÙ von der Temperatur der beiden Enden, nicht von der Vertheilung der Wärme auf der Strecke ab.“

Insbesondere wird, wenn  $T_2 = T_1$

$$E_{1-1} = 0 \quad \dots \quad (9).$$

„In einem in sich geschlossenen gleichartigen Draht kann durch keine Vertheilung der Temperaturen ein Strom entstehen“.

Diesen Satz hat Mousson (*Archives de l'Elektr.* T. IV) experimentell gefunden, indem er Metallstäbe asymmetrisch erwärmte. Er constatirte so, daß durch ungleiche Vertheilung des Temperaturgefälles zu beiden Seiten einer erhitzten Stelle in Metallstäben kein Strom erzeugt wird, während das doch der Fall seyn müßte, wenn unsere GröÙe  $E_{1-1}$ , von der Wärmevertheilung zwischen  $x_1$  und  $x_2$  abhinge. Es verdient vielleicht noch besonders hervorgehoben zu werden, daß aus der Uebereinstimmung von Gl. (8) mit der Erfahrung folgt: Die thermoelektrische Wirksamkeit einer Contactstelle ist nur von der in ihr vorhandenen Temperatur, nicht aber von der etwa gleichzeitig in ihr vorhandenen *Bewegung* der Wärme abhängig. Denn wenn das letztere der Fall wäre, müßte  $\psi$  gleichzeitig eine Function von  $T$  und  $\frac{dT}{dx}$  seyn, Gl. (8) würde also im Allgemeinen nicht mehr stattfinden. Gerade, um über diesen Punkt Aufschluß zu erlangen, habe ich zu einer Zeit, wo mir Mousson's Experimente noch nicht bekannt waren, ganz eben solche Versuche mit Eisen- und Platindrähten angestellt. Diese haben seine Ergebnisse lediglich bestätigt.

Bringt man an irgend einer Stelle der Strecke  $x_1 x_2$  eine vorübergehende Störung der Gleichartigkeit an, so werden daselbst die Parameter des Integrals  $\int T d\psi$  veränderlich und Gleichung (8) und (9) verlieren im Allgemeinen ihre Gültigkeit. Deshalb kann man z. B. in einem an einer Stelle erhitzten Draht thermoelektrische Ströme erzeugen, wenn man ihn neben der Stelle des Temperaturmaximums tordirt oder magnetisirt.

§. 4. Es gehe nun durch unsere Drahtstrecke ein elektrischer Strom von der Intensität  $J$ . An der Stelle  $x$  trifft derselbe auf die elektromotorische Differenz

$Td\psi$ 

und es entsteht in Folge dessen an dieser Stelle eine specielle Wärme- oder Kälteerzeugung nach Art des Peltier'schen Phänomens.

(Anmerkung. Es wäre wünschenswerth, für die besondere Art der Wärme- und Kälteerzeugung, welche der Strom an thermoelektromotorisch wirksamen Stellen ausübt, einerlei ob die Erscheinung zwischen zwei verschiedenen Metallen oder zwischen zwei ungleich constituirten Theilen desselben Metalles stattfindet, einen besonderen *terminus technicus* zu besitzen, da der Mangel eines solchen zu oft recht lästigen Umschreibungen nöthigt. Das Phänomen hat insofern große Analogie mit der galvanischen Polarisation im Voltameter, als an jenen Stellen durch die Arbeit des Stromes selbst eine rasch bis zu einer gewissen Gränze wachsende elektromotorische Gegenkraft gebildet wird. Ich brauche daher im Folgenden für „die eigenthümliche Wärmeerzeugung, welche der Strom an thermoelektromotorisch wirksamen Stellen hervorruft und deren bekannteste Form das Peltier'sche Phänomen ist“, den Namen „elektrothermische Polarisation“ der nach Umständen in „thermische Polarisation“ oder „Polarisation“ schlechthin abgekürzt werden kann. Selbstverständlich wird dieselbe positiv oder negativ gerechnet, je nachdem es sich um Wärme- oder Kälteerzeugung handelt; ferner möge man, wo keine Zeitangabe gemacht ist, stets annehmen, daß derjenige Wärmebetrag gemeint ist, der in der Zeiteinheit producirt wird.)

Die elektrothermische Polarisation an der Stelle  $x$  bezeichnen wir mit  $dH$ . Trifft der Strom  $J$  auf die elektrische Differenz  $E$ , so ruft er nach Clausius eine Polarisation vom Betrage

$$AJE$$

hervor. Für die Differenz  $Td\psi$  wird also

$$dH = AJTd\psi \dots \dots (10)$$

und auf der ganzen Strecke  $x_1 x_2$  wird in dieser Weise die Wärmemenge

$$H_{1-2} = A J \int_{T_1}^{T_2} T d\psi \quad . . . . (11)$$

gebildet. Dieselbe hängt wiederum nur von den Gränzen  $T_1$  und  $T_2$ , nicht von der Wärmevertheilung zwischen ihnen ab.

Diese Gleichung könnte ein Mittel werden, den Verlauf der Function  $\psi$  für ein beliebiges Metall zu bestimmen, wenn experimentelle Daten über den Werth  $H_{1-2}$  in genügender Zahl vorhanden wären. Sie fehlen aber und werden auch nicht leicht zu erhalten seyn. Nur für das Blei, wo Leroux (*Ann. de chim. et de phys.* [4], X)  $H_{1-2}$  stets unmerklich findet, läßt sich schließen, daß innerhalb der untersuchten Temperaturen, und wohl auch innerhalb noch etwas weiterer Gränzen, sehr nahe

$$\psi = \text{const.}$$

Indessen auch ohne die Function  $\psi$  näher zu kennen, können wir sie zu weiteren Schlüssen benutzen.

§. 5. Zunächst ergibt sich mit Hülfe derselben sehr einfach die allgemeine Gültigkeit eines bekannten fundamentalen Erfahrungssatzes. Gegeben seyen drei Metalle  $a$ ,  $b$  und  $c$ . Wir bilden aus denselben die drei möglichen thermoelektrischen Combinationen,  $a$  mit  $b$ ,  $b$  mit  $c$  und  $c$  mit  $a$ . Jede Combination sey zum Stromkreise geschlossen und es werde die eine Contactstelle auf der Temperatur  $T_1$ , die andere auf  $T_2$  erhalten. Unter  $e_{ab}$  verstehen wir die elektromotorische Kraft des ersten Elementes usw. Ferner wollen wir das Metall  $a$  im Zustande  $T_2$  durch  $A$ , im Zustande  $T_1$  durch  $\alpha$  bezeichnen und nennen  $E_{\alpha A}$  die thermoelektromotorische Differenz zwischen  $\alpha$  und  $A$ , usw. Dann ist

$$\left. \begin{aligned} e_{ab} &= E_{\alpha A} + E_{A\beta} + E_{\beta\alpha} \\ e_{bc} &= E_{\beta B} + E_{B\gamma} + E_{\gamma\beta} \\ e_{ca} &= E_{\gamma C} + E_{C\alpha} + E_{\alpha\gamma} \end{aligned} \right\} \quad (12).$$

Auf der ersten Seite dieser drei Gleichungen finden sich

- 1) Zweimal drei Terme ( $E_{a\beta}$  etc.), die von den Contactstellen der verschiedenen Metalle herrühren; ihre Summe ist nach dem Gesetz der Spannungsreihe gleich Null.
- 2) Sind dreimal zwei Terme ( $E_{aa}$  etc.) vorhanden, die von den Differenzen zwischen kaltem und warmem Metall herrühren; diese stehen sich paarweise gegenüber, wie z. B.

$$E_{aa} \text{ und } E_{aa}.$$

Nach Gl. (8) ist aber

$$E_{aa} = -E_{aa}$$

usw. Addirt man also die drei Gleichungen (12), so erhält man

$$e_{ab} + e_{bc} + e_{ca} = 0 \quad (13).$$

Dies ist der bekannte Fundamentalsatz der experimentellen Thermoelektrik, dessen Nothwendigkeit somit auch für diejenigen Temperaturen nachgewiesen ist, wo merkliche scheinbare Abweichungen von Gl. (2) eintreten.

§. 6. Wir wenden uns nun zur Betrachtung der Veränderungen, welche die thermoelektromotorische Kraft einer gegebenen Metallcombination  $ab$  durch Temperaturerhöhung erleidet. Die beiden Metalle seyen zum Stromkreis combinirt. Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, nehmen wir an, die erste Contactstelle sey auf  $T=0$ , die zweite auf  $T=T'$  gebracht. Die elektromotorische Kraft, welche sie unter diesen Umständen liefern, bezeichnen wir durch  $e$  und nennen sie kurzweg „die elektromotorische Kraft der Combination  $ab$  bei der Temperatur  $T'$ “.

(Der Uebergang von den Resultaten, die wir unter den vorstehenden Voraussetzungen erhalten, zu den Bedingungen des gewöhnlichen Thermoelementes ist sehr einfach. Befindet sich bei diesem die eine Löthstelle auf  $T_1$ , die andere auf  $T_2$  und nennen wir  $e_{1-2}$  die so erhaltene elektromotorische Kraft, so wird offenbar

$$e_{1-2} = e_{0-2} - e_{0-1} \quad (14),$$

$$e_{1-2} = e_{1-T} + e_{T-2} \quad (15)$$

und

$$\frac{de_{1-2}}{dT_2} = \frac{de}{dT_2}, \quad \frac{de_{1-2}}{dT_1} = - \frac{de}{dT_1} \quad \dots (16),$$

wo in der vorletzten Gleichung unter  $\frac{de}{dT_2}$  der Werth verstanden ist, welchen  $\frac{de}{dT_2}$  annimmt, wenn man darin  $T' = T_2$  setzt;  $\frac{de}{dT_1}$  entsprechend.)

Wir führen wieder die oben gebrachten Buchstaben für heißes und kaltes Metall ein. Das Metall  $a$  soll bei  $0_0$  abs.  $\alpha$ , bei  $T'$  soll es  $A$  heißen;  $b$  entsprechend.

Der Werth von  $e$  setzt sich nun aus drei Theilen zusammen, nämlich:

- 1) der Differenz  $E_{aA}$ , welche auf dem Draht  $a$  gebildet wird,
- 2) der Differenz  $E_{AB}$ , welche an der warmen Contactstelle,
- 3) der Differenz  $E_{b\beta}$ , welche auf dem Draht  $b$  existirt.

Um diese zu bestimmen, fingiren wir wieder, daß das ganze System mit Beibehaltung seiner Constitution auf die Temperatur  $T = 1$  gebracht sey. Dann variirt die Potentialfunction auf dem Draht  $a$  von  $\psi_\alpha$  zu  $\psi_A$  nach einem Gesetz, welches von der Natur des Metalles  $a$  abhängt. An der Berührungsstelle  $AB$  findet ein schneller Uebergang statt; auf dem Draht  $b$  herrscht daselbst der Werth  $\psi_b$ ; dieser variirt nach dem Gesetz des Metalles  $b$ , bis er an der zweiten Berührungsstelle den Werth  $\psi_\beta$  erreicht und hier wieder mit einem Sprung nach  $\psi_\alpha$  auf dem ersten Draht zurückkehrt. Die vorkommenden elektrischen Differenzen sind:

Zwischen je zwei Elementen des Drahtes $a$	$d\psi_\alpha$
" " " " " " " $b$	$- d\psi_b$
An der Berührungsstelle $AB$	$\psi_b - \psi_A$
" " " " $\alpha\beta$	$\psi_\alpha - \psi_\beta$

sämmtlich in der Richtung von  $a$  über  $AB$  nach  $b$  gezählt. Versetzen wir nun wieder das System in die ursprünglich gegebenen Temperaturbedingungen, so wird

$$E_{\alpha\beta} = \int_0^{T'} T d\psi_{\alpha} \quad . \quad . \quad . \quad (17),$$

$$E_{\alpha\beta} = T'(\psi_{\beta} - \psi_{\alpha}) \quad . \quad . \quad . \quad (18),$$

$$E_{\alpha\beta} = \int_{T'}^0 T d\psi_{\beta} \quad . \quad . \quad . \quad (19).$$

Die vierte Differenz in  $\alpha\beta$  wird unwirksam wegen  $T=0$ . Hiernach ist

$$e = \int_0^{T'} T d\psi_{\alpha} + T'(\psi_{\beta} - \psi_{\alpha}) + \int_{T'}^0 T d\psi_{\beta} \quad (20).$$

Differentiirt man diese Gleichung nach  $T'$  und beachtet, daß  $d\psi_{\alpha}$  und  $d\psi_{\beta}$ , wenn man darin  $T = T'$  setzt, zu  $d\psi_{\alpha}$  und  $d\psi_{\beta}$  werden, so erhält man

$$de = T' d\psi_{\alpha} + T'(d\psi_{\beta} - d\psi_{\alpha}) + (\psi_{\beta} - \psi_{\alpha}) dT' - T' d\psi_{\beta} \quad (21).$$

Hierin heben sich rechts die mit  $T'$  behafteten Glieder und es bleibt der merkwürdige Satz;

$$\frac{de}{dT'} = \psi_{\beta} - \psi_{\alpha} \quad . \quad . \quad . \quad (22).$$

„Der Werth von  $\frac{de}{dT'}$  kann als das Maass der wahren Constitutionsdifferenz angesehen werden, welche an der Löthstelle  $AB$  bei der Temperatur  $T'$  stattfindet. Aus (22) folgt unmittelbar

$$E_{\alpha\beta} = T' \frac{de}{dT'} \quad . \quad . \quad . \quad (23).$$

„Die elektromotorische Kraft, welche an der warmen Contactstelle selbst gebildet wird, ist dem ersten Differentialquotienten der gesammten (scheinbaren) elektromotorischen Kraft der Combination bei der betreffenden Temperatur proportional“.

Wenn demnach eine Combination bei irgend einer Temperatur ein Maximum von elektromotorischer Kraft zeigt, so ist bei dieser Temperatur die elektrische Differenz an

der warmen Berührungsstelle gleich Null und der Strom wird einzig von der Arbeit derjenigen Kräfte getragen, welche sich auf den Drähten selbst durch den Temperaturabfall entwickeln. Bei Temperaturen jenseits des Maximums wirkt die warme Berührungsstelle sogar dem wirklich stattfindenden Strom entgegen.

Sind die Metalle, mit denen man zu thun hat, innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls unveränderlich, so ist  $\psi_a - \psi_b = \text{const.}$  und die Gleichungen (22) und (23) ziehen sich wieder auf die Grundgleichung

$$\frac{de}{dT} = \frac{e}{T} = \text{const.}$$

zurück.

Läßt man durch eine Berührungsstelle  $AB$  einen Strom von der Intensität  $J$  gehen, so erhält man daselbst eine Polarisation vom Betrage

$$H = AJE_{ab} \dots \dots (24),$$

also nach (23)

$$H = AJT' \frac{de}{dT} \dots \dots (25),$$

Diese Gleichung und damit auch Gl. (23) ist von W. Thomson (*Dynamical theory of heat, Part VI, Phil. Mag. (4) VIII und IX*) gegeben worden in einer Form, welche, in meine Buchstabenbezeichnung übersetzt, lautet:

$$e_{1-2} = \frac{1}{A} \int_{T_1}^{T_2} \frac{H}{T'} dT'.$$

Der Factor  $J$  fehlt, weil Thomson  $J = 1$  voraussetzt. Ich glaube aber, daß durch diese Uebereinstimmung meine Ableitung nicht ganz überflüssig wird, weil sie die fraglichen Erscheinungen in so einfacher Weise auf allgemein angenommene physikalische Vorstellungen zurückführt.

§. 7. Wir haben oben für die elektrothermische Polarisation in einem gleichartigen Draht die Formel

$$H_{1-2} = AJ \int_{T_1}^{T_2} T d\psi \dots \dots (11)$$

aufgestellt und dazu bemerkt, daß sie für die Bestimmungen von  $\psi$  vorläufig nicht zu verwenden sey. Zugleich aber haben wir das Resultat von Leroux erwähnt, wonach für Blei

$$\psi = \text{const.}$$

gesetzt oder  $\frac{d\psi}{dT}$  gegen die Aenderungen, welche bei anderen Metallen durch Temperaturerhöhung auftreten, vernachlässigt werden kann. So weit man die Ergebnisse von Leroux als correct ansieht, kann man hieraus den Verlauf von  $\psi$  für verschiedene Metalle annähernd ermitteln und dann kann Gl. (11) zu einer Bestimmung von  $H_{1-2}$  verwandt werden.

Wir verstehen unter  $M$  die elektromotorische Kraft der Combination Blei-Metall  $m$ . Dann wird nach (22)

$$\frac{dM}{dT} = \psi_m - \psi_{pb}$$

und wegen  $\psi_{pb} = \text{const.}$

$$\frac{d_1 M}{dT^{1/2}} = \frac{d\psi_m}{dt}$$

und hiernach für einen Draht  $m$ , dessen Endtemperaturen  $T_1$  und  $T_2$  sind

$$H_{1-2} = AJ \int_{T_1}^{T_2} T \frac{d_1 M}{dT^{1/2}} dT.$$

Um diese Gleichung direct zu benutzen, müßte  $M$  in mechanischem Maafs gegeben seyn. Diese Schwierigkeit läßt sich aber in folgender Weise umgehen. Es sey  $\epsilon$  die thermoelektromotorische Kraft einer beliebigen Metallcombination  $xy$  und  $\oint$  die Polarisation, welche derselbe Strom  $J$ , den wir oben voraussetzten, bei der Temperatur  $T_0$  in einer Contactstelle  $xy$  hervorruft. Dann ist nach (25)

$$\oint = AJT_0 \frac{d\epsilon}{dT_0}$$

und wenn man diese Gleichung mit der vorigen combinirt, erhält man

$$H_{1-2} = \oint \frac{\int_{T_1}^{T_2} T \frac{d_2 M}{dT^2} dT}{T_0 \frac{dt}{dT_0}}.$$

Hat man nun  $M$  und  $t$  in derselben Maaßeinheit bestimmt, so wird der Bruch auf der rechten Seite dieser Gleichung von der Maaßeinheit unabhängig. Man kann dieselbe also unmittelbar benutzen, wenn man nur  $M$  und  $t$  aus Resultaten desselben Beobachters oder aus auf einander reducirten Beobachtungsreihen entnimmt.

Zur vollständigen Auswerthung derselben müßte dann noch irgend ein Werth von  $\oint$  numerisch bekannt seyn. Ich habe in der Literatur keine brauchbaren Angaben darüber finden können; da die Ausfüllung dieser Lücke übrigens mehrfaches theoretisches Interesse hat, gedenke ich demnächst einige calorimetrische Versuche zur Ermittlung der Polarisationsgrößen  $\oint$  bei 0° C. für verschiedene Metallcombinationen anzustellen. Einstweilen wollen wir die Rechnung, so weit es angeht, für Drähte von *Kupfer* und *Eisen* durchführen. Als Vergleichsobject soll dabei die Polarisation  $\oint_0$  dienen, welche bei 0° C. in einer Contactstelle Cu — Fe durch denselben Strom erzeugt werden würde, den wir in unseren Drähten voraussetzen. Die Zahlen entnehme ich den Beobachtungen von Gaugain (*Ann. de chim. et de phys.* [3] T. 65). Gaugain hält eine seiner Löthstellen auf 20°, die andere auf  $t^\circ$  C. Seine Resultate stellt er in Form von Curven dar, welche sich zwischen 20° und 200° mit großer Genauigkeit durch Formeln zweiten Grades wiedergeben lassen. Man findet bei ihm (in willkürlichen Einheiten) die elektromotorischen Kräfte

	$t = 100$	$t = 200$
Pb — Fe	13,3	24,8
Pb — Cu	2,8	7,3
Cu — Fe	10,3	17,6.

Zunächst müßten diese Werthe der Gleichung (13) genügen, also

$$(Pb - Cu) + (Cu - Fe) = (Pb - Fe)$$

seyen. Bei 100° erhält man einen Fehler von 0,2, bei 200° einen solchen von 0,1. Vertheilt man dieselben procentisch, so bekommt man als corrigirte Werthe

	$t = 100$	$t = 200$
Pb - Fe	13,2	24,8
Pb - Cu	2,8	7,3
Cu - Fe	10,4	17,6,

welche die Formeln ergeben

$$Pb - Fe = 0,1865 (t - 20) - 0,00027 (t - 20)^2$$

$$Pb - Cu = 0,0306 (t - 20) + 0,000055 (t - 20)^2$$

$$Cu - Fe = 0,166 (t - 20) - 0,00032 (t - 20)^2$$

Hieraus wird

$$\text{für Eisen } \frac{d_2 M}{dT^{1/2}} = - 0,00054,$$

$$\text{für Kupfer } \frac{d_2 M}{dT^{1/2}} = + 0,00011,$$

für Cu - Fe

$$\frac{de}{dT} = 0,156 - 0,00064 (t - 20),$$

also bei 0° C.

$$\frac{de}{dT_0} = 0,169.$$

Hiernach wird, wenn man die absolute Temperatur des Gefrierpunktes zu 274° rechnet, für einen Eisendraht

$$\begin{aligned} H_{1-2} &= \frac{T_1}{274 \cdot 0,169} \oint_0^{T_0} 0,00054 T dT \\ &= - 0,0000058 (T_1^2 - T_1^2) \oint_0. \end{aligned}$$

Setzt man die Gränzen 0° und 100° C. ein, so erhält man

$$H_{0-100} = - 0,38 \oint_0$$

und auf demselben Wege für Kupfer

$$H_{0-100} = + 0,08 \oint_0.$$

Man sieht, daß diese Beträge von  $H$  gegen die Polarisationen, welche an der Contactstelle Cu — Fe auftreten, nicht sehr klein sind. Handelt es sich aber um die durch sie hervorgerufenen Temperaturerhöhungen, so werden die Wirkungen im gleichartigen Draht gegen die an der Contactstelle viel mehr zurücktreten, weil die Wärmemenge  $H$  sich in der Regel über eine bedeutend längere Drahtstrecke vertheilt. Große Genauigkeit ist den Zahlen 0,38 und 0,08 offenbar nicht zuzuschreiben; sie geben aber immerhin einen wünschenswerthen Anhalt zur Schätzung des Betrages der Polarisation in gleichartigen Drähten.

Was die Vorzeichen angeht, so ist zu beachten, daß ein Strom  $J$ , der vom kalten zum warmen Eisen (resp. Kupfer) geht, verglichen wurde mit einem Strom, der vom Kupfer zum Eisen bei  $0^\circ \text{C.}$  geht. Der letztere erzeugt an der Contactstelle Kälte,  $\mathcal{E}_0$  ist also negativ und das Vorzeichen — bedeutet, daß der Strom im Eisen Wärme erzeugt, wenn er von kalten zu warmen Stellen aufsteigt; das Vorzeichen + beim Kupfer kündigt das umgekehrte Verhalten an.

Man bemerkt, daß sich das Vorzeichen der Polarisation in einem beliebigen Metalldraht  $m$  ohne Weiteres bestimmen läßt aus dem Anblick der Curve, welche die thermoelektrische Kraft der Combination Blei- $m$  (Blei vorangestellt), darstellt. Ist der zweite Differentialquotient derselben negativ, so erzeugt der Strom positive Wärme, wenn er vom kalten zum warmen Metall  $m$  geht; ist er positiv, so findet das Gegentheil statt. Alles dies gilt natürlich nur, so weit das Ergebnis von Leroux zuverlässig ist.

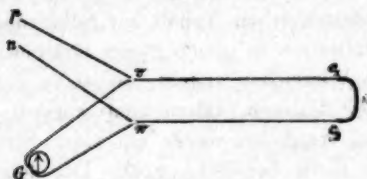
#### §. 8. Die Gleichung

$$H = AJT' \frac{de}{dT'} \dots \dots (25)$$

läßt sich in entscheidender Weise an denjenigen Combinationen verificiren, welche bei nicht all zu hoher Temperatur ein Maximum von  $e$  zeigen. Directe und genaue Messungen von  $H$  bei verschiedener Temperatur anzu-

stellen, würde zwar nicht leicht seyn, aber man kann auf einem Umweg angenäherte Aufschlüsse über die Beträge von  $H$  erhalten und insbesondere nachweisen, daß  $H$  bei der Temperatur des Maximums gleich Null ist und jenseits derselben das Zeichen umkehrt. Ich habe mich hauptsächlich mit der Combination *Kupfer-Eisen* beschäftigt und meine Versuche nach folgendem Princip angestellt:

Fig. 1.



Ein Eisendraht  $c_1 u c_2$  sey zwischen zwei Kupferdrähte  $c_1 v$  und  $c_2 w$  gelöthet. Die Enden  $v$  und  $w$  können durch eine selbstthätige Wippe abwechselnd mit den Poldrähren  $p$  und  $n$  einer galvanischen Batterie einerseits und mit einem Galvanometer  $G$  andererseits in Contact gebracht werden. Die Partie, welche die Löthstellen  $c_1$  und  $c_2$  enthält, befindet sich in einem Heizapparat. Stellt man die Verbindung mit  $p$  und  $n$  her, so geht der Batteriestrom durch  $c_1$  und  $c_2$  und erzeugt daselbst entgegengesetzte Polarisationen. Wir wollen annehmen, die Polarisisation sey positiv in  $c_1$ , negativ in  $c_2$ ; die Temperaturerhöhung in  $c_1$  bezeichnen wir durch  $\Delta$ . Verbindet man nun  $v$  und  $w$  mit dem Galvanometer, so stellt das System  $G v c_1 u c_2 w$  ein thermoelektrisches Element dar, wobei in den Contactstellen  $c_1$  und  $c_2$  die Temperaturdifferenz  $2\Delta$  thätig ist. Der dadurch erzeugte Strom wird am Galvanometer sichtbar. Außerdem können in dem System  $G v c_1 u c_2 w$  störende Thermostrome durch Ungleichmäßigkeiten der Erwärmung und Structur auftreten. Kehrt man den Batteriestrom um, so bleiben diese Nebenströme offenbar ungeändert, die Differenz  $2\Delta$  aber ändert ihr Vorzeichen, und man wird also am Galvanometer Differenzen

erhalten, welche dem Werth  $4A$  entsprechen. Arbeitet die Wippe regelmäßig periodisch, so erzeugen die Thermostrome stationäre Ablenkungen des Galvanometers. Der einzig wirklich störende Umstand kann eintreten, wenn das Galvanometer Ladungsströme von  $p$  und  $n$  aus erhält, da diese sich offenbar zugleich mit dem Batteriestrom umkehren; der Apparat muß daher so aufgestellt werden, daß die Ladungsströme unmerklich werden.

Für die Quantität der zu beobachtenden Stromdifferenzen erhalten wir aus Gl. (25) folgende angenäherte Bestimmung:

Bezeichnet  $e$  die thermoelektrische Kraft der Combination Kupfer-Eisen,  $J$  die Intensität des Batteriestromes, so gilt die Formel

$$H = AJT' \frac{de}{dT} \dots \dots (25)$$

direct für die Polarisation in  $c_1$  bei der Temperatur  $T'$ . In Folge der Temperaturerhöhung  $\Delta$  treten in  $c_1$  in der Zeiteinheit Wärmeverluste auf, welche herrühren 1) von der Leitung der Drähte, 2) von ihrer Strahlung, 3) von der auf die Bildung des Thermostromes verwandten Arbeit. Da  $\Delta$  sehr klein ist, kann man diese Verluste sämtlich  $\Delta$  proportional setzen; das Temperaturgleichgewicht tritt also ein, wenn

$$K_1 \Delta = AJT' \frac{de}{dT'}$$

also

$$\Delta = \frac{AJ}{K_1} T' \frac{de}{dT'},$$

wo  $K_1$  eine Constante. Wir setzen einen constanten Strom voraus, können also  $\frac{AJ}{K_1}$  in eine zweite Constante  $K_2$  zusammenfassen und erhalten

$$\Delta = K_2 T' \frac{de}{dT'}.$$

Das System  $Gcc_1uc_2w$  bildet nun ein Thermoelement, dessen beide Löthstellen die Temperaturen  $T' + \Delta$  und  $T' - \Delta$  haben. Nennen wir die elektromotorische Kraft dieses Elementes  $\mathcal{E}$ , so ist nach (14)

$$\mathcal{E} = e_{T' + A} - e_{T' - A}.$$

Für  $e_{T' + A}$  ergiebt die Taylor'sche Reihe, wenn wir wegen der Kleinheit von  $A$  mit dem zweiten Gliede abbrechen

$$e_{T' + A} = e_{T'} + A \frac{de}{dT'} \dots$$

Ebenso wird

$$e_{T' - A} = e_{T'} - A \frac{de}{dT'} \dots$$

Also

$$\mathcal{E} = 2A \frac{de}{dT'}.$$

Diese Gleichung würde gelten, wenn in  $c_1$  und  $c_2$  zu gleicher Zeit eine fortwährende Wärmebildung durch den Batteriestrom und eine gleichzeitige Ableitung des dadurch verursachten Thermostromes in das Galvanometer stattfände. In Wirklichkeit folgen aber beide Processe intermittierend aufeinander; arbeitet die Wippe regelmäfsig, so wird die Polarisisation in  $c_1$  und  $c_2$  mit einem constanten Bruch multiplicirt, dessen Werth von der Dauer der durch die Wippe eingeleiteten Contacte herrührt; ebenso geht von den Thermostromen ein constanter Bruchtheil durch das Galvanometer, man wird also, wenn  $k_3$  und  $k_4$  eine dritte und vierte Constante ist, für den Strom  $i$  des Galvanometers erhalten

$$\begin{aligned} i &= k_3 \mathcal{E} \\ &= k_4 T' \left( \frac{de}{dT'} \right)^2. \end{aligned}$$

In der vorstehenden Rechnung sind vernachlässigt:

- 1) die Aenderungen des Widerstandes, welche in der Umgebung von  $c_1$  u  $c_2$  durch die Erwärmung zu Stande kommen; dieß ist irrelevant, wenn die Drähte *uvw* kurz und dick in Vergleich zur Galvanometerleitung sind.
- 2) Die Aenderungen der Wärmeleitung und Strahlung, welche in der Nähe von  $c_1$  und  $c_2$  durch die Erwärmung eintreten. Diese können auf den Betrag

von  $\Delta$  einen merklichen Einfluß üben, der sich aber der Berechnung entzieht. Indessen ist zu bemerken, daß mit der Temperaturerhöhung die Wärmeleitung der Metalle ab-, die Strahlung zunimmt, beide Aenderungen einander also wenigstens theilweise compensiren.

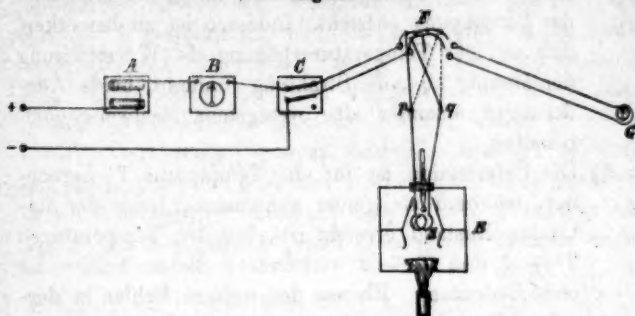
- 3) Die Polarisation ist für die Temperatur  $T'$  berechnet, während sie genau genommen, wenn der stationäre Zustand erreicht ist, bei den Temperaturen  $T' + \Delta$  und  $T' - \Delta$  stattfindet; dieser Fehler ist ohne Bedeutung. Ebenso der weitere Fehler in derselben Berechnung, der davon herrührt, daß zwischen  $c_1$  und  $c_2$  kleine zufällige Temperaturdifferenzen bestehen können.
- 4) Die beiden  $\Delta$  in  $c_1$  und  $c_2$  werden in Wirklichkeit einander nicht genau gleich seyn, weil die beiden Löthstellen einander nicht gleich sind. Dieser Fehler afficirt aber nur die Constante  $k_1$  und ist deshalb hier nur ohne Bedeutung.

In jedem Falle muß das Experiment darthun, daß  $i$  den Factor  $\left(\frac{de}{dT'}\right)^2$  enthält;  $i$  muß also bei der Temperatur des Maximums zu Null werden und jenseits desselben wieder zunehmen, und zwar *mit demselben Vorzeichen* wie unterhalb des Maximums. Der Letztere ist entscheidend; denn wenn diese Forderung sich bestätigt, so ist damit der Nachweis geliefert, daß der Werth von  $H$  jenseits des Maximums sein Zeichen umkehrt.

Endlich ist noch zu bemerken, daß man zwischen die Kupferdrähte  $v$  und  $w$  statt eines einzigen Eisendrahtes eine größere Zahl von abwechselnd aufeinander folgenden Eisen- und Kupferstücken einschalten kann. Alle zwischen ihnen vorhandenen Löthstellen wirken offenbar in demselben Sinne; für  $n$  Löthstellen multiplicirt sich also der Betrag von  $i$  mit  $\frac{n}{2}$ .

Der Versuch wurde nun in folgender Weise eingerichtet (vergl. Fig. 2):

Fig. 2.



Der Strom der Batterie (4 mittelmäßige Bunsen'sche Elemente), von den Polen + und - kommend, passiert der Reihe nach

- 1) einen Rheostaten A,
- 2) eine Tangentenbussole B,
- 3) einen Commutator C,

4) eine selbstthätige Wippe F. Dieselbe wurde aus einen Foucault'schen Unterbrecher durch passend ange-setzte Draht- und Quecksilberverbindungen hergestellt. Sie besaß links und rechts je zwei Quecksilbernäpfe und wirkte in der Art, daß sie, wie aus der Figur ersicht-lich, die bestehende Verbindung jedesmal an zwei Stellen vollständig löste. Diese etwas unbequeme Doppelunterbrechung, bei welcher die Contactdrähte der Wippe von ihrem Mittelstück isolirt werden mußten, war erforderlich, um das Auftreten von Ladungsströmen im Galvanometer zu verhindern, da eine Isolirung der nun folgenden Apparattheile nicht wohl auszuführen war. Der eine Queck-silbernapf, in welchem der Funken des Batteriestromes übersprang, war mit Alkohol übergossen, in dem andern fand die Unterbrechung in Luft statt.

5) Bei der Stellung der Wippe, welche in der Figur gezeichnet ist, stehen die Pole der Batterie mit den Punk-ten p und q in Verbindung. An diese schließt sich durch zwei Kupferdrähte eine Spirale S, bestehend aus 11 Eisen-

und 10 Kupferdrahtstücken von etwa je 5<sup>m</sup> Länge und 1<sup>m</sup> Dicke, also 22 wirksame Löthstellen enthaltend. Dieselbe ist eingesetzt in einen Heizapparat *E*, dessen Construction aus der Figur ersichtlich. Die Flammengase eines Bunsen'schen Brenners treten durch eine Oeffnung in ein Luftbad, brechen sich an einem kleinen eisernen Tischchen, werden dann von einem umgekehrten Trichter zusammengehalten, umspülen innerhalb desselben die Spirale *S*, treten oben aus dem Trichter und finden einen Ausweg durch zwei kleine Oeffnungen im Boden des Luftbades.

Ein Thermometer im Luftbad gestattet die Temperatur von *S* zu bestimmen.

6) Wird die Wippe umgeschlagen, so setzt sie die Spirale mit einem Ruhmkorff'schen Galvanometer *G* von geringem Widerstand in Verbindung.

Die Wippe muß, wie man sieht, mehrere Drähte in Bewegung setzen. Klemmt man einen oder zwei derselben so ein, daß sie isochron mit der Wippe schwingen, so wirken sie als Regulatoren, und die Wippe arbeitet so regelmäßig, daß die Nadel der Tangentenbussole stundenlang mit ganz kleinen Schwingungen um einen mittleren Werth schwankt, der bei meinen Versuchen auf 22½ Grad erhalten wurde; die langsamer bewegliche Galvanometernadel zeigt sich vollkommen stationär, und ihr Ausschlag war bei gewöhnlicher Temperatur stets sehr nahe dieselbe Function des Ausschlags der Tangentenbussole. Läßt man auf der Seite des Batteriestromes beide Enddrähte der Wippe in Alkohol tauchen, so wird die Unterbrechung mangelhaft, namentlich, wenn der Alkohol durch viele Funken mit Oxydationsproducten des Quecksilbers beladen ist; es bilden sich dann kleine Zweigströme, die das Galvanometer afficiren; deshalb wurde die eine Unterbrechung in Luft hergestellt. Aber auch bei diesem Verfahren kann sich noch eine Spur von Ladungsstrom bilden, dessen Verlauf man sich an der Figur klar machen kann. Um diese Störung so wie etwaige minimale Man-

gelhaftigkeiten der Isolation zwischen den verschiedenen Theilen der Wippe eliminiren zu können, wurde zunächst statt der Eisen-Kupferspirale *S* eine ähnliche in den Heizapparat eingesetzt, welche bloß aus Kupferdraht bestand. Dann wurde die Wippe in Gang gesetzt und das Galvanometer bei verschiedener Stellung des Commutators beobachtet. Wir wollen die erste Stellung des Commutators ein für allemal durch I, die zweite durch II bezeichnen, und die Galvanometersblenkungen positiv nehmen wenn das Südende der Nadel nach Osten abweicht. Es ergab sich die Ablenkung

Stellung I	$-\frac{3}{4}^{\circ}$
„ II	$+\frac{1}{4}^{\circ}$

Der Betrag von  $1^{\circ}$  wird also bei allen späteren Beobachtungen in passender Weise in Rechnung zu bringen seyn.

Es wurde nun die Spirale *S* eingesetzt, geheizt, der Batteriestrom unterbrochen und die Wippe in Gang gebracht. Man erhält bei diesem Verfahren am Galvanometer die Thermoströme, welche durch die Unregelmäßigkeiten der Heizung erzeugt werden. Sie zeigten sich ziemlich bedeutend und variabel, so lange die Temperatur in *S* stieg, also besonders, wenn die Flamme ruckweise vergrößert wurde; war dagegen eine stationäre Wärmevertheilung eingetreten, so waren sie ziemlich klein und änderten sich nur sehr langsam. Besonders günstig gestaltete sich ihr Verhalten, wenn nach starker Erhitzung alle Oeffnungen des Heizapparates verstopft und derselbe dann der langsamen Abkühlung überlassen wurde. Ich verfuhr daher, so weit es möglich war, in dieser Art.

Als das Thermometer  $245^{\circ}$  zeigte, war der Betrag der Thermoströme bei mehreren Versuchsreihen gerade Null; bei dieser Temperatur wäre also für meine speciellen Drähte das Maximum der thermoelektromotorischen Kraft anzunehmen.

Das Thermometer reichte bis an die Spirale, dürfte aber trotzdem nicht genau die mittlere Temperatur der

Löthstellen anzeigen, zumal, wenn der Batteriestrom in der Spirale noch eine geringe Erwärmung nach dem Joule'schen Gesetz hervorruft. Dieser Fehler ist indessen nicht von Bedeutung, wenn man sich nur darauf verlassen kann, daß bei der mittleren Beschaffenheit meiner Löthstellen das Maximum von  $\epsilon$  nahe an die Temperatur fällt, wo das Thermometer  $245^\circ$  zeigt. Wichtiger ist, daß man voraussetzen muß, die verschiedenen Löthstellen seyen nicht alle ganz gleichartig, so wie sie auch nicht alle ganz gleich durch die Flamme erwärmt werden. In Folge dessen erreichen sie nicht alle gleichzeitig das Maximum von  $\epsilon$  und zu der Zeit, wo für die Einen  $\frac{d\epsilon}{dT}$  gleich Null ist, hat es für die Andern noch oder schon kleine positive oder negative Werthe. Es wird also die zu beobachtende Stromdifferenz 2i bei keiner Temperatur genau gleich Null werden, sondern sie wird nur ein nahe zu Null herabgehendes Minimum zeigen.

Nach diesen Vorbemerkungen kommen wir nun zu den eigentlichen Versuchsreihen. Der Batteriestrom wurde hergestellt, die Wippe in Gang gesetzt, die Spirale geheizt, resp. der Abkühlung überlassen und das Galvanometer beobachtet. Es ergab sich

Temp. v. S	Stellung v. C	Galvanometer
22°	I	- 12 $\frac{1}{4}$ °
	II	+ 12
200°	I	+ 4
	II	+ 8 $\frac{1}{2}$
235°	I	0 bis + $\frac{1}{2}$
	II	2 $\frac{1}{2}$ bis 3
241°	I	- $\frac{1}{2}$
	II	+ 2
245°	I	- $\frac{1}{2}$
	II	+ 1 $\frac{1}{2}$

Temp. v. S	Stellung v. C	Galvanometer
252°	I	- 2½ bis 3
	II	+ ½
270 bis 274°	I	- 9
	II	- 2 bis 3.

Hierauf wurde bis gegen 350° geheizt, das Luftbad zugestopft und der Abkühlung überlassen. Es ergab sich

300 bis 290°	I	+ 3
	II	+ 11
255 bis 245°	I	+ 1½
	II	+ 3
240 bis 230°	I	+ 1½
	II	+ 2½
208 bis 200°	I	- 2½
	II	+ 1½
160 bis 158°	I	- 5
	II	+ 2
139 bis 137°	I	- 6½
	II	+ 4
24°	I	- 12
	II	+ 12½

Bei der Graduirung des Galvanometers ergab sich, daß die Grade zwischen + 8 und - 8 sehr nahe gleichwerthig waren; zwischen 8 und 13° ist ½° zu addiren, um die Messung auf die Einheit der ersten 5 Grade zu reduciren. Diese Correction vorausgesetzt bilde man die Differenzen  $\delta$ , welche dem Strom 2i entsprechen, indem man die zur Stellung I gehörigen Galvanometerablenkungen von den zur Stellung II gehörigen abzieht. Die oben erwähnte Correction von 1° für Ladungs- und Zweigströme ist dann, wie sich aus der Vergleichung der Vorzeichen ergibt, durch Subtraction in Rechnung zu bringen. Man erhält

Exi  
vor  
hö  
zu  
war  
mä  
str  
thei  
war  
Es  
tors  
die  
Tab  
„St  
die  
Die  
Fog

für die Temp.	$\delta$ corrigirt.
22 bis 24°	+ 24 $\frac{1}{2}$ bis 24 $\frac{1}{2}$
137 bis 139°	9 $\frac{1}{2}$
158 bis 160°	6
200°	3 $\frac{1}{2}$
200 bis 208°	2 $\frac{3}{4}$
235°	1 $\frac{3}{4}$ bis 1 $\frac{1}{4}$
230 bis 240°	+ $\frac{1}{4}$
245°	1
245 bis 255°	$\frac{1}{2}$
252°	2 bis 2 $\frac{1}{2}$
270 bis 274°	5 bis 6
290 bis 300°	+ 7.

Schon aus dieser Reihe ergibt sich unzweideutig die Existenz des Minimums gegen 245° und das Wiederhervortreten des Stromes *mit unverändertem Vorzeichen* bei höheren Temperaturen. Um das letztere noch weiter sicher zu stellen, trieb ich die Erhitzung nun noch höher. Dabei war es nicht mehr möglich, eine ganz ruhige und gleichmäßige Erwärmung zu erzielen und diejenigen Thermoströme, welche sich durch unregelmäßige Temperaturvertheilung in der Spirale bilden, traten merklich hervor, waren sehr veränderlich und in Folge dessen recht störend. Es blieb Nichts übrig, als bei jeder Lage des Commutators eine grössere Anzahl von Ablesungen zu machen und die Mittel aus diesen zu vergleichen. In der folgenden Tabelle sind unter den Ueberschriften „Stellung I“ und „Stellung II“ diejenigen Ausschläge notirt, bei welchen die Galvanometernadel deutlich eine Ruhepause machte. Die Mittel sind ohne Correction gezogen.

Temperatur	Stellung I		Stellung II	
320°	— 20	— 22½	— 13	— 3½
	— 8	— 25	— 8½	— 0
	— 16	— 22	— 7	— 7
	— 13	— 19	— 10	— 8
	— 9	— 13	— 13½	— 5
	— 10½	— 20	— 9	— 3
	— 14	— 20	— 6	+ 3½
	— 16	— 19	— 2	— 0
	— 13	— 17	— 2	— 1
	— 10	— 17	— 4	— 1
	Mittel — 16		Mittel — 4,5	
350°	— 20	— 26½	— 16½	— 15
	— 21½	— 20	— 16½	— 3
	— 34	— 22	— 14½	— 5
	— 20	— 8	— 13	— 6
	— 26	— 14	— 12½	— 2½
	— 28	— 16	— 5½	— ½
	— 30½	— 20	— 14	— 11½
	— 32	— 27	— 18½	— 0½
	— 26½	— 29	— 21	— 6
			— 11½	— 2
	Mittel — 23		Mittel — 9½	
Bedeutend	— 35	— 2½	+ 11	+ 1½
über 360° aber	— 15	— 14	+ 12½	+ 5
unter Zink-	— 27	+ 8½	+ 9	— 5½
schmelzhitze	— 11	— 7½	+ 10	— 5
	— 21	— 2	+ 29½	+ 8
	— 29	— 1	+ 2	+ 13½
	— 21½	— 10	+ 10	— 0½
	— 20	— 8	+ 6	+ 15
	+ 8	— 27½	— 7½	+ 24
	— 10½	— 16	+ 14	+ 27½
	Mittel — 13		Mittel + 9	

Durch diese Zahlen wird zweifellos constatirt, daß die Differenz  $\delta$  auch über 300° fortwährend wächst und posi-

tiv bleibt. Und damit ist der experimentelle Beweis geliefert, daß die Polarisation  $H$  an einer Contactstelle Kupfer-Eisen zugleich mit  $\frac{de}{dT}$  bei der Temperatur des Maximums von  $e$  ihr Zeichen wechselt und daß über wie unter der Temperatur des Maximums die GröÙe  $H$  ungefähr das Verhalten zeigt, welches Gleichung (25) fordert.

Um eine genaue Vergleichung der erlangten Zahlenresultate mit der Formel

$$i = k_1 T' \left( \frac{de}{dT'} \right)^2$$

vorzunehmen, müÙte man die Beträge von  $e$  für die individuellen 22 Löthstellen, welche ich anwandte, resp. deren mittleren Werth, ermittelt haben. Das ist aus nahe liegenden Gründen nicht thunlich. Die in §. 7 gegebene Gaugain'sche Formel für die elektromotorische Kraft eines Elements Kupfer-Eisen, dessen eine Löthstelle auf 20, die andere auf  $t^\circ$  C. gehalten wird,

$$e = 0,156 (t - 20) - 0,00032 (t - 20)^2$$

ergiebt ein Maximum bei  $264^\circ$ , während wir dasselbe gegen  $245^\circ$  fanden. Trotz dieser Abweichung ist sie unter den vorhandenen diejenige, welche meinen Resultaten am nächsten steht, Setzt man  $\delta$  bei  $24^\circ$  gleich  $24\frac{1}{2}$  und berechnet damit die Werthe von  $\delta$  aus den beiden vorstehenden Formeln, für eine Anzahl höherer Temperaturen, so erhält man

	24°	138°	200°	240°	270°	300°	350°
$\delta$ berechn.	24½	9½	4	1	0	2	7
$\delta$ beob.	24½	9½	3½	½	5	7	14

Die Uebereinstimmung ist genügend, wenn man die Verschiedenheit in der Lage des Maximums und die Unsicherheit der Messungen bei hoher Temperatur in Betracht zieht. Und da nun für diese ungefähre Uebereinstimmung, insbesondere für das Vorzeichen von  $\delta$  über  $250^\circ$  sich nicht leicht ein Grund angeben lieÙe, wenn die Gleichung (25) nicht existirte, so glaube ich, daß man die vorstehenden Versuche als eine entscheidende Verification der Gl. (25) betrachten kann.

Ich habe die beschriebenen Experimente mehrmals wiederholt, stets mit demselben Erfolg. Ferner habe ich auch die Combination Zink-Silber untersucht, welche bei sehr niedriger Temperatur ein Maximum zeigt (nach einigen Autoren schon gegen 60, nach anderen gegen 120°). Sie zeigte sich aber weniger günstig als die Combination Cu-Fe, weil ihre elektromotorische Kraft so gering ist, daß man dem Galvanometer die höchste Empfindlichkeit geben muß, um die Polarisationsströme merklich zu machen. Und dann treten die oben erwähnten Störungen, Ladungsströme, usw., welche der Kupfer-Eisenspirale gegenüber nahezu verschwanden, in hinderlicher Stärke hervor. Trotzdem konnte ich die Existenz eines Minimums von  $\delta$ , welches für meine Löthstellen zwischen 80° und 120° C. lag, mit Bestimmtheit erkennen.

Die Apparate, mit denen ich gearbeitet, verdanke ich der freundlichen Zuvorkommenheit der HH. Bichat und Sainte-Claire-Deville an der *école normale*.

Zum Schluß sind noch zwei Bemerkungen zu machen, die der Leser sich wohl schon selbst vorgelegt haben wird:

- 1) Was in den sieben ersten Paragraphen über thermoelektromotorische Kräfte gesagt wurde, ist von der dort vorausgesetzten Drahtform der Metalle unabhängig; für beliebig geformte Metallstücke erhält man dieselben Resultate, wenn man statt unserer Drahtquerschnitte die isothermen Flächen einsetzt. Wo es sich um Ströme und Polarisationen handelt, ist die Drahtform insofern von Belang, als sie die Intensitätsbestimmung beeinflusst; für beliebig geformte Metallstücke müßte man die Strömungskurven verfolgen.
- 2) Die Voraussetzung, daß der einzelne Draht gleichartig sey, ist in sämtlichen Rechnungen beibehalten; die zufälligen Ungleichartigkeiten practisch gegebener Drähte bedingen daher kleine Abweichungen der Erfahrung von den Ergebnissen der Rechnung.

Paris, 10. Juli 1874.

III. *Der Verfall der »kinetischen Atomistik« im  
siebzehnten Jahrhundert;  
von Dr. Kurd Laschwitz in Breslau.*

Als Clausius seine fundamentalen Ideen zur modernen „kinetischen“ Theorie der Gase veröffentlichte<sup>1)</sup>, war es ihm, wie aus einer späteren Anmerkung<sup>2)</sup> hervorgeht, keineswegs bekannt, daß die Hypothesen, welche er über den Zustand der Materie machte, schon lange vor ihm in hervorragender Weise ausgebildet waren. Im Anschlusse an Demokrit und Epikur hatte Gassendi<sup>3)</sup> im siebzehnten Jahrhundert eine Atomistik erneuert und vervollkommenet, welche von der Annahme ausging, daß alle Erscheinungen der Körperwelt durch die unzerstörbare Bewegung der Atome hervorgebracht werden und die wir daher als „kinetische“ bezeichnen. Diese Atome Gassendi's sind absolut voll, hart, qualitätlos, der Substanz nach identisch, nur der Größe und Form nach verschieden und bewegen sich nach allen Richtungen durch den leeren Raum. Auf dieser Grundlage erklärt Gassendi eine Anzahl physikalischer Vorgänge, insbesondere die Aggregatzustände der Körper und ihre Uebergänge in einander, in einer Weise, welche von der heutigen Erklärung der kinetischen Gastheorie nur wenig abweicht und für den damaligen Zustand der Physik völlig befriedigen mußte. In der That fand die Gassendi'sche Atomistik großen Anklang bei den Physikern seiner Zeit; selbst die großen Philosophen Descartes und Hobbes, welche aus metaphysischen Gründen Gegner eines leeren Raumes und einer nicht bis ins Unendliche theilbaren Materie, also auch der Atomistik, seyn mußten, sahen sich genöthigt, im Practischen wesent-

1) Pogg. Ann. Bd. C, März, 1857.

2) Pogg. Ann. Bd. CXV, Januar, 1862.

3) *Syntagma philosophiae etc. T. I und II* der Gesamtausgabe, Lugduni, 1658, Fol.

lich *atomistische* Principien zur Naturerklärung anzuwenden. Unter ihrem Einflusse finden wir in der zweiten Hälfte des siebzehnten Jahrhunderts fast ganz allgemein die Meinung verbreitet, daß alle Phänomene der Körperwelt allein *auf den gegenseitigen Stofs und die Bewegung* sehr kleiner und kleinster Partikel zurückzuführen seyen. Die Gebiete der Physik, welche damals hauptsächlich Veranlassung gaben, in besonderer Weise zu Hypothesen über die Natur der Atome zu greifen, waren die Verdünnung und Verdichtung der Luft, die Aggregatzustände und die Cohäsionserscheinungen der festen und flüssigen Körper, unter denen die heut mit dem Namen der capillaren Erscheinungen zusammengefaßten Phänomene die Hauptrolle spielen; eine große Anzahl der bedeutendsten Physiker, von denen wir nur Otto v. Guericke, Dechales, Borelli und Boyle anführen, arbeiteten hierüber. Die beiden Letzteren sind die charakteristischen Vertreter dieser Ansicht über die Constitution der Materie, welche sich bei diesen Untersuchungen herausbildete und den Namen *Corpuscularphilosophie* erhielt. Atomistische und cartesische Ideen vermischte darin der Einzelne nach Bedürfnis. Leider aber gingen, während die Erkenntniß der physikalischen Thatsachen kräftig gefördert wurde, mehr und mehr die strengen und begrifflich klaren Grundlagen verloren, welche Gassendi der Atomistik gegeben hatte. Durch zwei Jahrhunderte vergaß man völlig (bis auf zwei Ausnahmen, Huyghens und Lesage) jene naturgemäßen Voraussetzungen, bis sie durch die moderne Gastheorie neues Leben erhielten. Die Frage liegt nahe, wie es denn kam, daß mit dem stetigen Fortschritt der Physik und der mathematischen Methoden nicht auch die kinetische Atomistik continuirlich weitergebildet wurde, wie es kam, daß man zu völlig anderen Erklärungsweisen und Anschauungen der materiellen Vorgänge griff und erst in der Jetztzeit vergessene Theorien mit dem großartigsten Erfolge zu erneuern weiß?

Um diese inneren Gründe aufzufinden, haben wir zu-

nächst das Wesen der Corpusculartheorie in ihren beiden wichtigsten Vertretern, dem Italiäner Borelli und dem Engländer Boyle uns anzusehen.

Nach Borelli <sup>1)</sup> besteht die Luft aus Theilchen, welche kleine biegsame Maschinen vorstellen, die elastisch sind und nach Aufhebung des Druckes ihre frühere Form wiedererlangen. Am besten erklären sich die Eigenschaften der Luft, wenn man annimmt, die Atome derselben seyen von Gestalt röhrenförmig oder Hohleylinder, aus dünnen Platten (*laminae*) oder leichten, verästeten oder spiralförmigen Fäden zusammengesetzt (Prop. 125). Die Eigenthümlichkeit der tropfbar-flüssigen Körper besteht darin, daß alle Theilchen gleich schwer sind und jedes für sich bewegt werden kann, ohne daß die andern mitbewegt werden (prop. 133). Die Theile der Flüssigkeit bilden daher nicht ein Continuum, sondern sind untereinander getrennt (pr. 138, 139), aber nicht selbst flüssig (pr. 140) und ihrerseits wieder in so kleine Partikel getheilt, daß sie leicht übereinander fortgleiten können. Man dürfe nicht etwa glauben, daß derartige Theilchen in ihrem Verhalten einen festen Körper ausmachen (pr. 143), denn das Wesen eines festen Körpers bestehe keineswegs, wie Cartesius meine, nur in der Ruhe der Theile. Gegen Cartesius wendet sich Borelli wiederholt und spricht sich für eine entschiedene Atomistik aus. Er widerlegt die Einwände des Aristoteles gegen den leeren Raum (pr. 248) und weist die Nothwendigkeit eines Vacuums nach (*cap. XII*, p. 501, ff.). Als eine Eigenthümlichkeit erwähnen wir die Gestaltung, welche er den Wassertheilchen beilegt, um die Erscheinungen der Viscosität und Capillarität, das Aufsteigen in feinen Röhrchen und die Tropfenbildung zu erklären. Die Wasseratome wurden demnach angesehen als umgeben von einem Flaum von biegsamen, elastischen kleinen Werkzeugen (*machinulis* pr. 146), welche wie Hebel wirken und durch ihr Anklammern an die Unebenheiten der Gefäße-

1) Joh. Alph. Borelli, in *acad. Pisana matheseos professoris, De motibus a gravitate pendentibus liber. Regio Julio 1670. (Propositio 123.)*

wände sich theilweise stützen, so daß die unter ihnen befindlichen von ihrem Drucke entlastet werden (pr. 185), wodurch die Erhebung des Wassers sich ermöglicht. Die röhrenförmigen Lufttheilchen, welche sich immer im Wasser befinden, enthalten in ihren Höhlungen eine Menge der kleineren Wassertheilchen; beim Gefrieren treten diese heraus und es erklärt sich dadurch das grössere Volumen des Eises (pr. 295).

Borelli unterscheidet stets zwischen willkürlichen Hypothesen und nothwendigen Voraussetzungen, ohne welche die Erklärung der Naturerscheinungen ihm nicht möglich erscheint; so sagt er über die Gestalt, welche er den Lufttheilchen zuschreibt, daß man sich zwar andere Vorstellungen bilden *könne*, diese aber die beste Erklärung gäbe, während er seine Annahme über die Atome der Flüssigkeiten für nothwendig hält.

Ein Physiker von durchaus modernem Geiste ist Robert Boyle. Er ist Atomist, aber die Theorie und Speculation bleibt ihm Nebensache, das Wichtigste ist ihm das Experiment, die Erforschung der natürlichen Thatsachen. Daher drückt er sich auch über alle Hypothesen mit jener vorsichtigen Reservation aus, welche stets ein Merkzeichen des empirischen Forschers ist. Klar ist bei ihm das Bewußtseyn entwickelt, daß dieselben Erscheinungen sich häufig auf ganz verschiedene Weise und aus entgegengesetzten Hypothesen erklären lassen. In diesem Sinne spricht er nicht nur selbst seine Abneigung gegen jede theoretische Speculation aus <sup>1)</sup>, sondern er zeigt auch bei Gelegenheit seines Streites mit Linus über die Toricelli'sche Leere geradezu an Zahlenbeispielen, daß sowohl die Epikurische, als die Cartesische Theorie zur Erklärung der Elasticität der Luft ausreiche. Er nimmt jedoch bei ersterer biegsame Atome an und nähert somit beide Anschauungen einander. Ueberhaupt ist es ein Lieblingsgedanke von ihm, die Cartesianische Doctrin als der atomistischen sehr

1) *Opera varia. Defensio doctrinae de elatere et gravitate aëris etc. Genev. 1677. Autoris proloquium et declaratio.*

nahestehend aufzufassen und ihre Unterscheidungslehren als für die Physik unwesentlich zu erachten, so daß sie nahezu für dieselbe Philosophie angesehen werden könnten; die Leugnung des Vacuum bei Descartes, die Auffassung über den Ursprung der Bewegung und die unendliche Theilbarkeit der Materie hält er für Lehren geringerer Bedeutung, während die Erklärung der Natur aus verschiedenen gestalteten und bewegten Theilchen beiden Systemen gemeinsam sey <sup>1)</sup>. Diese Zuneigung seiner Atomistik zu Descartes zeigt sich an den verschiedensten Stellen seiner Werke und die Folge davon ist, daß seine Atome schliesslich von entgegengesetzten Lehren einige Eigenschaften angenommen haben. So glaubt Boyle mit Gassendi, den er überhaupt sehr hoch schätzt, daß die flüssigen Körper aus Corpuskeln bestehen, welche sich nur in wenigen Punkten ihrer Oberflächen berühren und daher sehr viele leere Räume und Poren zwischen sich haben, so daß sie sich sehr leicht bewegen können, während sie zugleich thatsächlich, wie es Descartes verlangt, sich in beständiger Bewegung befinden <sup>2)</sup>. Ja es ist sogar nicht einmal nöthig, daß diese Zwischenräume völlig leer sind, sondern es genügt, wenn nur nichts vorhanden ist, das die Bewegung der Körperchen hemme. Während diese Theilchen bei den tropfbaren Flüssigkeiten vermuthlich rund sind und so hart, daß sie von den über ihnen lastenden nicht zusammengedrückt werden können <sup>3)</sup>, mögen sie bei den feineren Flüssigkeiten, wie Luft und Feuer, die verschiedensten Gestalten besitzen (*Hist. fluid. et firm. Sect. III, p. 24*). Bei den festen Körpern dagegen sind sie viel gröber, dicker, befinden sich in Ruhe und sind durch ihre Gestalt so miteinander verbunden und verflochten, daß sie nur durch Gewalt getrennt werden können. Aus der *Cras-sities*, worunter Boyle die Eigenschaft der Theilchen ver-

1) *Opera varia. Specimen etc., quantopere experimentis chymicis philosophiae corpuscularis illustrationi inserviant. Praefatio.*

2) *Historia fluiditatis et firmitatis. Sect. II, p. 24 ff.*

3) *Paradoxa Hydrostatica, p. 57. Appendix I.*

steht, kaum (*vix*) in kleinere durch die Agitation der Luft oder des Aethers zerstreut werden zu können, aus der ruhenden Berührung (*Contactus quietus*) und aus der Textur (*textura sive implicatio*) der Atome werden die Eigenschaften der Körper erklärt. Auch aus der Chemie zieht Boyle Gründe für die Atomistik herbei und erklärt die Zusammensetzung der Körper; aus den Atomen entstehen Moleküle, welche nicht leicht zu trennen sind<sup>1)</sup>.

Diese Gestalt, welche die Atomistik in der Corpuscularphilosophie von Borelli und Boyle angenommen hat, läßt uns bald die Rückschritte erkennen, welche sie seit Gassendi gemacht hat. Indem Boyle das Hauptgewicht auf das Experiment legt, weist er der Atomistik jene untergeordnete Stelle der physikalischen Hypothese an, bei welcher es weniger auf *absolute Wahrheit* als auf *relative Brauchbarkeit* ankommt. Gern läßt er diese oder jene Ansicht über die Atome gelten<sup>2)</sup>, wenn sie nur keinen Widerspruch gegen die Erscheinungen enthält, und traut sich selbst nicht das Vermögen zu, einen definitiven Urtheilsspruch zu thun. In der That hat auch Boyle noch keinen Punkt gefunden, welcher den Physiker oder Chemiker unmittelbar an den Kreuzweg stellt, wo er sich für oder gegen Atomismus entscheiden muß. *Probabler* sind überall die Atome, bewiesen als *unumgängliche* Grundlage des Calcüls sind sie noch nicht. Wenn Lange<sup>3)</sup> behauptet, schon Boyle habe „die Berechtigung und Anwendbarkeit der Atomistik an den Thatsachen nachgewiesen“, so ist es eben immer nur die Berechtigung, um die es sich handelt, nicht die Unvermeidlichkeit im Sinne der heutigen Wissenschaft, welche *quantitative Prüfung* fordert. Einer Vervollkommnung ist die Gassendi'sche Atomistik nicht theilhaft geworden, und der Einfluß von Descartes und Hobbes hat nur dazu gedient, den con-

1) *Chymista scepticus* p. 13, 14 u. A.

2) *Historia fluid. et firm.* p. 22. *Monita seq. iractatum sequentem.*

3) In seinem ausgezeichneten Werke „Geschichte des Materialismus“. 2 Aufl. Iserlohn 1873. Th. I, S. 278, Anm. 2.

sequ  
In  
spr  
Ver  
neh  
Ber  
Pfi  
blei  
fen  
der  
geg  
ein  
run  
thei  
nifs  
frie  
larp  
sch  
in  
wei  
hun  
Ne  
legt  
erfü  
der  
Kör  
sam  
bar  
nen  
Ato  
sie  
For  
einf  
Ans  
zu  
tun  
1)

sequenten Charakter der antiken Atomistik zu verwischen. In Boyle ist diese Verschmelzung am klarsten ausgesprochen; die Atome wie der leere Raum sind bereit, jede Veränderung anzunehmen, welche sie den Physikern genehm macht. Damit wird die Strenge und die eigentliche Berechtigung der kinetischen Atomistik als allgemeines Princip der Naturerklärung untergraben. Bei Gassendi bleiben die Atome unverändert, wie sie anfänglich geschaffen sind, und es läßt sich — was wir uns für eine andere Gelegenheit aufsparen müssen — zeigen, daß sich gegen die Gassendi'sche Auffassung des einzelnen Atoms ein triftiger Einwand nicht erheben läßt. Die Zurückführung der Erscheinungen auf unveränderliche Elementartheile ist in der That ein Ergebniss, welches den Erkenntnißdrang eines strengen und consequenten Denkers befriedigen kann. Dies gilt nicht mehr von der Corpuscularphilosophie der Nachfolger Gassendi's. Die Eigenschaften der Biegsamkeit usw. werden zum Theil wieder in die Atome selbst hineingetragen, die Unmöglichkeit weiterer Theilung wird aufgegeben und in vieler Beziehung die Erklärung der Erscheinungen damit — wie auch Newton bemerkt <sup>1)</sup> — nur um einen Schritt zurückverlegt. Denn während sich die Solidität, die stetige Raumerfüllung und Untrennbarkeit als natürliche Eigenschaft der Atome begreifen läßt, und somit die Festigkeit der Körper dadurch erklärt wird, gilt das nicht von der Biegsamkeit; denn diese setzt ihrerseits wieder eine Verschiebbarkeit der Atomtheile voraus. Die complicirten, maschinenartigen Vorrichtungen und Gestalten, welche man den Atomen zuzuschreiben geneigt ist, entfernen diese, obwohl sie sich noch auf dem Gebiete der bloßen GröÙe und Formverschiedenheit halten, dennoch nimmermehr von der einfachen Qualitätslosigkeit — mindestens aber von deren Anschaulichkeit — und bahnen dadurch den Uebergang zu qualitativen Atomen. Mit jener verwickelten Gestaltung der Atome aber verschließt sich die Atomistik selbst

1) *Opera ed. Horsley. London 1782. Tom. IV. Optics. Qu. 31, p. 251.*

den Weg, mathematische Untersuchung auf deren Bewegung anzuwenden. Die Analysis erfordert ein einfaches Substrat ihrer Operationen und kann der Willkür der zusammengesetzten Atomfiguren nicht folgen. Es wird somit unmöglich, strenge Resultate auf dem Wege der Deduction aus den untergelegten Hypothesen herzuleiten, und in dem Augenblicke, in welchem die Atomistik die peripatetischen Anschauungen verdrängt hat, ist sie selbst nicht im Stande mehr zu leisten, als eine anschauliche Verdeutlichung gewisser physikalischer Vorgänge und mehr zu bieten als den Trost einer unbegrenzten Reihe von zulässigen Vermuthungen. Sie hat aber nicht nur ihre mathematische Verwerthbarkeit, sie hat auch ihre philosophische Strenge eingebüßt. Die Ausdehnbarkeit und Zusammendrückbarkeit der Luft ist nicht erklärt, wenn man sagt, ihre Atome sind der Ausdehnung und Zusammendrückung fähig. Man fragt mit demselben Rechte nach dem Grunde dieser Eigenschaften bei den Atomen und ist nie in der Lage, auf diesem Wege eine wirkliche Erklärung, eine Zurückführung auf allgemeine Principien zu geben.

Fragen wir nun nach Feststellung dieses Factums, woher es kam, daß zur damaligen Zeit die kinetische Atomistik einer weitem Ausbildung nicht fähig wurde, woher es kam, daß sie auf rückschreitendem Wege zur Annahme von Qualitäten führte und somit sich selbst discreditirte, so können wir den Grund hierzu nur darin finden, daß man die Atomistik nur ausbildete durch Untersuchung der *Eigenschaften* der Atome, statt durch Untersuchung ihrer *Bewegungen*.

Obwohl die Bewegung ein eifriges Studium der Zeit war und man durch Bewegung die Eigenschaften der Körper zu erklären suchte, so ging man doch nicht auf die Art der Bewegung der Atome speciell ein, sondern begnügte sich ihre Bewegung ganz allgemein constatirt zu haben. Dieselbe Entwicklung, welche die Forschung für die sichtbare Körperwelt durchgemacht hatte, wiederholte

sich  
sich  
man  
und  
per  
der  
nich  
keit  
sich  
We  
So  
mit  
fals  
mist  
We  
inde  
zwe  
wel  
nah  
Sitz  
um  
tauc  
Ver  
jene  
bah  
Erf  
des  
hätt  
stel  
eine  
verr  
(un  
war  
zub  
föhr  
strö  
war

sich in der unsichtbaren der Atome. Man wußte, daß sich die Körper bewegten, aber vor Gallilei dachte Niemand daran, diese Bewegung quantitativ zu untersuchen und festzustellen, sondern wo es Erscheinungen der Körperwelt zu erklären gab, suchte man diese Erklärung wieder in *Eigenschaften der Körper*. Auch jetzt fragte man nicht nach den Bahnen der Atome, nach ihrer Schnelligkeit, Richtung und lebendigen Kraft, sondern man warf sich darauf, ihre Gestalten zu bestimmen und sie mit Werkzeugen, Höhlungen, Haken und Hebeln zu versehen. So kam es, daß die „verborgenen Qualitäten“, welche mit so viel Mühe und Scharfsinn endlich aus der sinnlich faßbaren Natur verdrängt worden, unbemerkt in der Atomistik sich wieder einschlichen. Man konnte auf diesem Wege nicht vorwärts dringen ins Innere der Natur, und indem man neue Bahnen suchte, geschah es, daß durch zwei Jahrhunderte die Atomistik auf einen Abweg gerieth, welcher erst neuerdings wieder verlassen wird. Die Annahme fernwirkender Kräfte, welche in den Atomen ihren Sitz haben, wurde das Mittel, dessen man sich bediente, um die Atome zur Naturerklärung zu verwerthen; das Auftauchen dieses Gedankens wurde die zweite Ursache des Verfalls der *kinetischen* Atomistik. Hätte sich die Physik jener Zeit, wie es Descartes in gewissem Sinne anbahnte, aber erst in diesem Jahrhundert Clausius mit Erfolg durchführte, dazu bequemt, statt auf die Gestalt des Atoms auf seine Bewegung Rücksicht zu nehmen, so hätte sich vielleicht ein allmählicher Fortschritt bewerkstelligen und jener eigenthümliche Fehlgriff der Annahme einer unvermittelten Fernwirkung durch den leeren Raum vermeiden lassen. Denn die Hypothesen von Huyghens (und selbst Malebranche) über den bewegten Aether waren wohl geeignet, die kinetische Theorie weiter auszubauen und zu einer physikalischen Naturerklärung zu führen, aber sie konnten gegenüber der dargelegten Zeitströmung nicht zur Anerkennung gelangen. Wie es scheint, war es auch hier die Autorität Newton's, welche durch

das Ansehen, das sie der Emissionstheorie des Lichtes verlieh, die Annahme der Undulationshypothese und damit die Ausbildung der kinetischen Atomistik ebenso erschwerte, wie sie andererseits durch das Gesetz der allgemeinen Gravitation, allerdings gegen Newton's Willen, die *dynamische Atomistik* veranlafste.

Huyghens nimmt einen ätherischen Stoff an, dessen Theilchen eine vollkommene Härte und Elasticität besitzen und um Vieles kleiner sind als die der Luft oder eines anderen Stoffes<sup>1)</sup>. Aber auch noch diese Theilchen können wieder als zusammengesetzt angesehen werden aus noch kleineren, deren reißend schnelle Bewegung ihre Elasticität bedingen mag (p. 25). Denn die Natur bedient sich zur Hervorbringung ihrer Wirkungen eines unendlichen Progresses in der Gröfse und Geschwindigkeit der Körperchen; die feinsten von allen müssen dann diejenigen seyn, welche die Schwere der Körper bewirken. Aus dem Stofse der Atome einer feinen Materie erklärt Huyghens sowohl den festen als den flüssigen Aggregatzustand; zugleich bedient er sich eines Weltäthers, um erklärlich zu machen, daß die Körperatome keineswegs sich gegenseitig berühren müßten, sondern sehr grofse leere Räume einschließen könnten, eine Ansicht, die schon oft angeregt, den Physikern so unbegreiflich erschien, daß sie Merenne zur Leugnung des leeren Raumes, Borelli zu seinen Maschinen-Atomen führte. Nach Huyghens ist es eine feine Materie, deren rasche Bewegung durch fortwährende Stöße die Partikel gewisser Körper zusammendrängt und ihre Festigkeit bewirkt; eine feine Materie wirbelt durch ihre reißende Bewegung die Theilchen anderer Körper untereinander, so daß dieselben flüssig heißen; eine feine Materie stellt durch ihre Vibrationen das Licht dar; eine feine Materie bewirkt die Gravitation der Körper. Hätte nicht der Gedanke nahe gelegen, alle diese feinen Materien als ein- und dieselbe anzusehen, welcher alle jene Geschäfte

1) *Hugenii Tractatus de lumine, in Opera reliqua, Amst. 1728, Tom. I, p. 11.*

zufielen? Dann wäre der moderne Weltäther der kinetischen Atomistik construiert gewesen. Aber wie es der Optik, selbst noch zu Euler's Zeit, an Mitteln fehlte, die Undulationstheorie zu beweisen, so auch der Molecularphysik in ihrem Gebiete. Huyghens geistvolle Ideen blieben unerwiesen und unverstanden und wurden fast vergessen. Weder die kleinen Aetherwirbel des Malebranche noch die Hervorhebung des Begriffs der Solidität durch Locke — eine wesentliche Stütze der Grassendi'schen Atomistik — vermochten die Ausbildung einer dynamischen Atomistik aufzuhalten.

Allmählich hatte sich die Idee einer allgemeinen Anziehung der Körper ausgebildet; ihre Spuren finden sich in der Reihe von Vermuthungen, welche man über die Ursache der Schwere aufgestellt hatte. Schon Gilbert scheint an eine Anziehung der Himmelskörper und zwar an eine magnetische gedacht zu haben <sup>1)</sup>, und Bacon hat dahin gehende Vermuthungen über die Schwere aufgestellt (*Novum Organum* II, 36). Keppler beschäftigte sich vielfach mit Grübeleien über die Ursache der Schwere; unter manchen andern uns hier fernliegenden Hypothesen hegte er auch die Ansicht, daß die Schwere in einem Streben der Körper nach vollkommener Vereinigung bestehe <sup>2)</sup>. Es scheint daher, als ob der Gedanke einer Anziehung schon bei ihm sich, wenn auch unklar, vorfände. Deutlicher erklärt Fermat <sup>3)</sup> die Schwere als ein gegenseitiges Anziehen; der Erste jedoch, welcher mit vollem Bewußtseyn Anziehung als *allgemeine Eigenschaft der Materie* auffaßte und die Kraft, welche die Gestirne bewegt, als eine anziehende Kraft und der terrestrischen Schwere analog ansah, war Roberval zu Paris, welcher seine Meinungen in dem Buche „*Aristarchus Samius de mundi systemate*“, das

1) Whewell, Geschichte der inductiven Wissenschaften. Deutsch von Littrow. Stuttgart 1841. Th. II. S. 147.

2) *Astronomia instaurata libris VI. comprehensa, qui de revolutionibus coelestibus inscribuntur cap. IX.*

3) Fischer, Geschichte der Physik, Leipzig 1805, Bd. I, S. 271.

im Jahre 1644 zuerst erschien <sup>1)</sup>, niederlegte. Seite 2 heist es: *Propterea toti illi materiae mundanae et omnibus atque singulis ejus partibus insit quaedam proprietas, seu quoddam accidens, vi cujus tota illa materia cogatur in unum etc. ....* Seite 3 und 4: *Toti autem illi Systemati Terrae et elementorum terrestrium atque singulis ejus partibus insit quaedam proprietas, sive quoddam accidens, quale toti Systemati mundano convenire supposuimus etc. .... ea est (proprietas), quam vulgo vocamus gravitatem ....* Vor Newton haben auch noch Borelli und Hooke die Schwere als Anziehungskraft aufgefaßt; hier ist es jedoch hauptsächlich von Wichtigkeit, daß die Gravitation oder anziehende Kraft nicht nur den Himmelskörpern, sondern *jedem einzelnen Theilchen der Materie* beigelegt werde. Dies ist das Verdienst Roberval's und darum gewinnt seine Lehre eine besondere Bedeutung, daß jeder kleinste Theil eines Körpers den andern anziehe. Es fehlt nur, daß ein Atomist sich diese Anschauung aneignet, so ist jene dynamische Atomistik dem Princip nach fertig, welche noch heut die Physik beherrscht.

Vielleicht hätte sich dieser Atomist nicht so bald gefunden, wenn das Roberval'sche Büchlein allein Vertreter dieser Ansicht geblieben wäre, wenn nicht in dem Ehrfurcht erweckenden Geiste Newton's der geniale mathematische Gedanke entstanden wäre, welcher das Gesetz jener Anziehung der *Form nach* erkannt und als ein durch die Welt allgemein verbreitetes *nachwies*. Newton ist es, welcher das dynamische Atom geschaffen hat, indem er die Vorstellung von einer ohne Vermittelung in die Ferne wirkenden Kraft begünstigte. Zwar war Newton weit davon entfernt, sich eine *actio in distans* als möglich zu denken, gegen welche er ausdrücklich protestirte. Zwar

1) Brunel, *Manuel du libraire*, Paris 1860, p. 449. Die zweite Auflage 1647, in Mersenne's *Novarum observationum Physico-mathematicorum Tomus III*.

erklärte er es für eine Absurdität<sup>1)</sup>, eine derartige Fernwirkung anzunehmen und lehnte es ausdrücklich ab, Hypothesen über die Ursache der Schwere aufzustellen, indem er sich mit der Entdeckung des mathematischen Gesetzes von der Abnahme derselben nach dem umgekehrten Quadrate der Entfernung begnügte. Trotzdem regte er, ohne selbst die Idee vom Stosse der Atome aufzugeben, durch seine astronomische Entwicklungen die Idee der Centralkräfte an. Diese Anregung für seine Nachfolger liegt z. B. sehr klar in seiner Frage (*Optics. Qu. 31, p. 242*): „Haben nicht die kleinen Theile der Körper gewisse Fähigkeiten und Kräfte, durch den leeren Raum hindurch zu wirken, nicht nur auf die Strahlen des Lichtes, sondern auch auf einander, um so die meisten Erscheinungen der Natur hervorzubringen“? Noch deutlicher aber ist sie ausgesprochen in den Worten (*p. 251*): „Ich möchte aus der Cohäsion der Körper schliessen, daß sich die Theilchen derselben mit einer Kraft anziehen, welche in der Berührung selbst sehr groß ist, in geringer Entfernung verschiedene chemische Erscheinungen zur Folge hat, auf weitere Distanzen jedoch keine merkliche Wirkung ausübt“. Das ist das Boscovich'sche System im Keime. Freilich findet sich auch in dieser Frage die Bemerkung, daß das, was Newton „*attraction*“ nennt, vielleicht besser „Impuls“ oder sonst wie genannt werden möge, aber der Schein einer einheitlichen Naturauffassung und der Aufklärung über die innersten Vorgänge der Natur, welche das Newton'sche Gesetz so bestechend machen, ließen die spätern Physiker die eindringliche Warnung des Meisters überhören, ein mathematisches Gesetz nicht für ein physikalisches, eine einfache Beschreibung nicht für eine fundamentale Erklärung zu nehmen. Man gewöhnte sich allmählich daran, das menschliche Erkenntnisvermögen für befriedigt zu halten durch die Annahme eines Gesetzes, welches im Grunde nur ein Abkürzungsmittel des Ausdrucks war und verlor

1) *Letters to Dr. Bentley, Lett. III. Opera omnia ed. Horsley Lond. 1782. Tom. IV, p. 438.*

so das Bewußtseyn dieses Unterschiedes. Man schloß dadurch die Forschung nach der tiefer liegenden materialen Wahrheit aus, indem man subjectiv gebildete Formen für reelle Vorgänge der Natur hielt und fand sich also nicht mehr veranlaßt, den *Stoß der Atome* zu untersuchen, da man die *Anziehung* derselben für bequemer und fruchtbarer erfunden hatte.

So konnte es geschehen, daß der Naturwissenschaft ein ähnlicher Irrthum drohte, wie er die Logik im Realismus der Scholastik heimgesucht hatte. Aber soweit es sich nicht um die letzten Realgründe, sondern um die mathematische Erforschung der Natur handelt, bot freilich jene Annahme fernwirkender Kräfte ein Mittel von unschätzbbarer Fruchtbarkeit und alle durch dieselbe erlangten Resultate behalten ihre volle Geltung, wie auch die spätere Physik die Wirkung der materiellen Theilchen aufeinander erklären mag.

Wir sahen somit, daß zwei Ursachen zusammenwirkten, die an sich so werthvolle und neuerdings wieder in ihre Rechte eingesetzte kinetische Atomistik zu untergraben. Die falsche Richtung auf die Untersuchung der Eigenschaften der Atome statt ihrer Bewegung, welche in der großen Schwierigkeit der letzteren freilich begründet lag, hinderte zunächst die Atomistik auf ihrem Wege. Da bot der Roberval-Newton'sche Gedanke ein Mittel, das Hinderniß mit einleuchtendem Vortheil zu umgehen und die Atomistik schlug bereitwillig diesen Ausweg ein. Heut freilich vermögen wir einzusehen, daß jene Vortheile nur vorübergehende sind und man dem Grunde der Sache dadurch nicht näher auf die Spur kommt. Mit verfeinerten Methoden und ungeheurem Material kann die heutige Atomistik wieder dort anknüpfen, wo sie im siebzehnten Jahrhundert zur Nothbrücke fernwirkender Atome abbog.

IV

U

Sit

W

im

Un

Ab

in

lich

Kö

pre

Bei

P o

ein

lun

me

ela

„U

une

Ne

ber

bru

Beo

sch

bez

dab

kon

setz

1)

IV. *Ueber die Dämpfung der Torsionsschwingungen von Drähten;*  
*von Dr. Heinrich Streintz in Wien.*

Unter obigem Titel habe ich im Märzhefte 1874 der Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissensch. zu Wien die Resultate einer während des verflossenen Winters im physikalischen Institute der Universität ausgeführten Untersuchung veröffentlicht. In der Einleitung zu dieser Abhandlung citirte ich zwei andere Abhandlungen, welche in wesentlicher Beziehung zu meiner Arbeit stehen, nämlich, Warburg: „Ueber die Dämpfung der Töne fester Körper durch innere Widerstände“, Monatsber. der kgl. preuß. Akad. der Wissensch. 1869 <sup>1)</sup> und „Kohlrausch: Beiträge zur Kenntniß der elastischen Nachwirkung“, Pogg. Ann. Bd. CXXVIII, S. 1, 207 und 399.

Während des Druckes meiner Arbeit, also innerhalb eines Zeitraumes von drei Monaten sind noch drei Abhandlungen hinzugekommen, welche in enger Beziehung zu der meinigen stehen, nämlich, O. E. Meyer: „Theorie der elastischen Nachwirkung“ dies. Ann. 1874 No. 1. F. Braun: „Ueber elastische Schwingungen, deren Amplituden nicht unendlich klein sind“, diese Annalen 1874 No. 1 und 2. Neesen: „Elastische Nachwirkung bei Torsion“, Monatsberichte der kgl. preuß. Akad. der Wissensch. 1874, Februar.

Ich werde nun im Folgenden die Resultate meiner Beobachtungen hier reproduciren, ohne mich auf eine Beschreibung der Beobachtungen einzulassen (ich verweise bezüglich dieser auf die Originalabhandlung) und werde dabei auf die drei neuen, citirten Abhandlungen zu sprechen kommen, insoweit sie meine Arbeit betreffen.

1. Hängt man an einem Drahte Gewichte auf und versetzt dieselben in Torsionsschwingungen, so nehmen die

1) Auch dies. Ann. Bd. 139, S. 89. P.

aufeinanderfolgenden Schwingungsamplituden allmählich ab und zwar, wenn sie eine gewisse Gränze nicht überschreiten, wie schon Gauß und Weber gefunden, in einer geometrischen Reihe.

Es seyen  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  drei aufeinander folgende Schwingungsbögen, so daß also  $\varphi_1$  und  $\varphi_3$  in gleichem Bewegungssinne durchstrichen werden; dann nenne ich im Folgenden immer den natürlichen Logarithmus des Quotienten

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_3} = \frac{\varphi_{2n+1}}{\varphi_{2n+3}} = e^L,$$

also  $L$  das logarithmische Decrement.

Die Erscheinung, daß die Schwingungsbögen successive kleiner werden, nennt man bekanntlich die Dämpfung der Schwingungen. Die Ursache derselben liegt theilweise in dem Widerstande, welchen die Luft der Bewegung des Gewichtes bereitet, theilweise aber im Drahte selbst, indem die Verdrehung desselben ebenfalls der Bewegung einen Widerstand entgegensetzt. Dieser zuletzt genannte Theil war bei meinen Versuchen der weitaus überwiegende und ich werde den Theil der Dämpfung, der seine Ursache im Drahte selbst hat, kurzweg als die *innere Dämpfung* des Metalles bezeichnen.

Bei meinen Versuchen hatten die schwingenden Gewichte die Form von Scheiben und man konnte deshalb schon im Voraus erwarten, daß die Luftdämpfung nicht bedeutend seyn dürfte; ich hatte aber überdies im Verlaufe der Untersuchung wiederholt Gelegenheit, mich von der Richtigkeit dieser Voraussetzung zu überzeugen.

Ich untersuchte zuerst die Abhängigkeit des logarithmischen Decrements von der Temperatur und fand, daß dasselbe bei Drähten, die einen niederen Schmelzpunkt besitzen, schon rasch mit steigender Temperatur wächst. In der folgenden Tabelle sind die Resultate angegeben, welche ein harter Messingdraht lieferte.  $t$  bedeutet die Temperatur,  $\tau$  die Schwingungsdauer,  $l$  die Länge in Cm.,  $d$  den Durchmesser in Mm. und  $p$  das den Draht spannende Gewicht in Kgr.

Messingdraht, hart,  $l = 51,0$ ,  $d = 0,512$ ,  $p = 2,147$

No.	$t$	$L$	$\tau$	$L'$
1	20,0	0,00345	—	—
2	87,6	0,01235	14,13	0,01241
3	74,3	0,00864	14,08	0,00867
4	63,9	0,00684	14,03	0,00658
5	48,8	0,00458	13,96	0,00446
6	29,6	0,00231	13,88	0,00279
7	14,0	0,00194	13,84	0,00197.

Zwischen der Beobachtung 1 und 2 verfloß ein Zeitraum von einigen Stunden, da das Erwärmen längere Zeit in Anspruch nahm; die Beobachtungen 2 bis 6 wurden dann in Zwischenzeiten von etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde ausgeführt, die Beobachtung 7 hingegen erst den nachfolgenden Tag.

Ich habe versucht, die Resultate durch eine Gleichung anzustellen und habe gefunden, daß dieß unter Zugrundelegung der Gleichung

$$L = a + \beta e^{\gamma t}$$

sehr gut gelingt. Es ergeben sich für die Constanten folgende Werthe

$$\alpha = 0,00048$$

$$\beta = 0,00100$$

$$\gamma = 0,02829,$$

dieselben sind nach kleinsten Quadraten berechnet und unter  $L'$  finden sich die nach dieser Formel berechneten Werthe  $L$  in der Tabelle angeführt.

Unter  $a$  wird man sich den Theil des logarithmischen Decrements zu denken haben, der von der Luftdämpfung herrührt, da dieser unabhängig von der Temperatur seyn muß, nachdem die schwingenden Gewichte sich außerhalb des erwärmten Raumes befanden.

Ich habe bei keinem der später untersuchten Drähte eine so rasche Zunahme des  $L$  mit der Temperatur gefunden, wie beim harten Messingdrahte. Es ist bei diesem das  $L$  bei  $87^{\circ} 6$  mehr als sechsmal so groß, als bei  $14^{\circ}$ . Die Schwingungsamplituden werden daher dort sechsmal

so rasch von einem Werthe  $q$  zu einem Werthe  $\frac{q}{n}$  reducirt werden, als bei  $14^\circ$ .

Eine ähnliche Reihe von Werthen des logarithmischen Decrementes lieferte ein Silberdraht, doch gelang es mir bei demselben nicht, die Resultate durch eine Gleichung darzustellen. Bei demselben war

$$\begin{array}{ll} \text{für } t = 80,5 & L = 0,03782 \\ t = 18,5 & L = 0,00867. \end{array}$$

Ich untersuchte ferner noch einen Kupferdraht und einen weichen Messingdraht, welche beide auch eine starke Abhängigkeit des logarithmischen Decrementes von der Temperatur zeigten. Bei einem Eisen- und einem Platindrahte hingegen konnte ich keine Abhängigkeit bemerken.

Ein Umstand, der auch aus der Tabelle des harten Messingdrahtes zu erkennen ist, machte sich bei allen Beobachtungen auf eine oft sogar störende Weise geltend, nämlich eine fortwährende Abnahme des logarithmischen Decrementes bei fortgesetztem Schwingen. Es scheint sich der Draht an die Schwingungsbewegung zu accommodiren und derselben später einen geringeren Widerstand entgegen zu setzen, weshalb ich auch diese Eigenthümlichkeit der Drähte mit dem Worte Accommodation bezeichnet habe.

Auch zeigte sich, daß die Härte des Drahtes, d. h. ob derselbe frisch gezogen oder ausgeglüht ist, einen wesentlichen Einfluß auf die Größe des logarithmischen Decrementes hat. Ich werde auf die beiden Eigenthümlichkeiten nochmals zurückkommen.

2. Ich fand es für nothwendig, nochmals zu untersuchen, ob, wie Gauß und Weber angeben,  $L$  wirklich von der Amplitude unabhängig sey. Zu dieser Untersuchung verwendete ich einen ausgeglühten Klaviersaitendraht und fand, daß als der Draht frisch aufgehängt war, bei größeren Amplituden  $L$  auch größer war, daß jedoch, je längere Zeit der Draht in Verwendung war, dieser Unterschied desto mehr verschwand und daß bei Drähten, die schon lange Zeit gebraucht waren und schon verschiedene

Temperaturschwankungen durchgemacht hatten, ein solcher Unterschied gar nicht mehr zu bemerken war. Ich habe daraus den Schluß gezogen, daß für die bei mir vorkommenden Ausschlagswinkel von  $2^\circ$  bis  $5^\circ$  das  $L$  von der Amplitude unabhängig sey.

Der Umstand, daß bei einem frisch aufgehängten Drahte  $L$  bei größeren Amplituden größer ist, erklärt sich aus der Accommodation. Schwingt nämlich ein Draht mit großen Amplituden, so werden gleichzeitig die kleineren mit durchlaufen, während bei kleineren Amplituden die größeren Verdrehungen nicht stattfinden. In Folge dessen wird für die kleineren Amplituden, welche öfter zurückgelegt werden, die Accommodation eine größere, d. h. das  $L$  wird kleiner.

Es wird sich bei der Untersuchung über die Abhängigkeit des  $L$  von der Länge eine gleiche Erscheinung zeigen und dort werde ich auch nachweisen können, daß die auftretenden Unterschiede nur der verschiedenen Accommodation zuzuschreiben sind.

F. Braun findet, so wie ich, für kleine Amplituden  $L$  unabhängig von diesen, für größere Amplituden wächst jedoch auch das logarithmische Decrement. Vielleicht ist ein Theil dieses Unterschiedes auch bei den Untersuchungen von F. Braun auf Rechnung der Accommodation zu setzen, da in der citirten Abhandlung nichts von der Erscheinung erwähnt ist, die ich Accommodation genannt habe; doch glaube auch ich, daß bei Amplituden, die man nicht mehr als unendlich klein ansehen darf, das logarithmische Decrement mit der Amplitude wächst.

3. Von der Spannung fand ich  $L$  vollständig unabhängig.

4. Ich veränderte auch die Schwingungsdauer dadurch, daß ich das Trägheitsmoment des aufgehängten Gewichtes änderte und fand, daß das  $L$  hierbei ungeändert bleibt; so erhielt ich bei einem englischen Klaviersaitendraht, der schon längere Zeit zu Schwingungen benutzt worden war, folgende Tabelle:

No.	$\tau$	$L$	
		$p = 3,147$	$p = 1,147$
1	13,03		0,00398
2	21,78	0,00435	
3	13,07		0,00415
4	21,80	0,00412	
5	13,06		0,00417
Mittel		0,00424	0,00410.

F. Braun untersuchte auch die Abhängigkeit von der Schwingungsdauer, doch sind, wie der Verf. selbst angiebt, die gefundenen Werthe zu wenig übereinstimmend, um einen Schluß daraus ziehen zu können.

5. Ob der Durchmesser des Drahtes einen Einfluß auf das  $L$  habe, ist schwer zu untersuchen, da ja  $L$  wesentlich vom Grade der Härtung des Drahtes abhängt. Ich erhielt für vier verschiedene Klaviersaiten folgende Werthe:

$d$	$L$
0,388	0,00517
0,432	0,00595
0,566	0,00492
0,633	0,00715.

Wenn man bedenkt, daß z. B. durch eine Temperaturänderung von  $80^\circ$  das  $L$  auf das Sechsfache seines ursprünglichen Werthes kommen, daß es ausschließlich durch längeres Schwingen auf die Hälfte reducirt werden kann, so wird man zugeben müssen, daß die Abhängigkeit vom Durchmesser keinesfalls groß seyn kann, wenn überhaupt eine solche existirt.

6. Um die Abhängigkeit von der Länge zu prüfen, nahm ich wieder eine englische Klaviersaite und änderte die Länge im Verhältnisse 1 : 2 ab. Dabei ergaben sich successiv folgende Werthe:

	No.	$l$	$L$	$\tau$
1.	1	119,6	0,00419	12,58
	2	62,5	0,00369	9,07
	3	119,6	0,00387	—
	4	62,5	0,00364	—
	5	119,6	0,00371	—

Es zeigt sich in dieser Tabelle  $L$  bei der kleineren Länge immer kleiner, doch sind die Differenzen so gering, daß ich versucht war, dieselben einem andern Umstande, als der Längenänderung zuzuschreiben. Ich dachte, daß vielleicht der Draht seiner ganzen Länge nach nicht homogen gehärtet sey und löthete ihn deshalb verkehrt ein, und wiederholte die Versuche. Dabei ergab sich:

	No.	$l$	$L$	$\tau$
2.	1	119,6	0,00396	12,55
	2	62,5	0,00362	9,12
	3	119,6	0,00371	—

aber auch hier zeigt sich  $L$  beim kürzeren Drahte kleiner.

Es kann aber noch ein Umstand seyn, der diese kleine Differenz herbeiführte, nämlich die Accommodation.

Beginnt man damit, einen Draht seiner ganzen Länge nach schwingen zu lassen, so wird diese Beobachtung mit einem Drahte gemacht, der noch gar keine Schwingungen ausgeführt, somit noch gar keine Accommodation erlitten hat. Läßt man hierauf den Draht seiner halben Länge nach (62,5 Cm.) schwingen, so hat man ein Drahtstück vor sich, welches bereits seiner ganzen Länge nach Schwingungen ausgeführt, also bereits eine Accommodation erlitten hat; es ist demnach voranzusetzen, daß sich  $L$  nun kleiner zeigen werde als im ersten Falle.

Aus ähnlichen Gründen erklärt es sich, daß das  $L$  hierauf wieder größer wird usw.. Auch der Umstand, daß ich bei halber und bei ganzer Länge das Gewicht in denselben Amplituden schwingen ließ, daher die Verdrehung des Drahtes bei halber Länge die doppelte war, trägt

dazu bei die Accommodation für die kleinere Länge vollständiger, somit das  $L$  kleiner zu machen.

Um nun die Richtigkeit der Annahme zu prüfen, daß die Ursache dieser kleinen Verschiedenheit des  $L$  wirklich in der Accommodation zu suchen sey, nahm ich ein ganz neues Drahtstück von der gleichen Länge wie das frühere, begann aber diesmal damit, die untere Hälfte allein schwingen zu lassen, während die obere festgehalten war; darauf erst ließ ich den Draht in der Länge von 120 Cm. schwingen.

Bei der ersten Beobachtung, bei welcher also nur die untere Hälfte des Drahtes verwendet wird, hat man dann ein Drahtstück, daß seiner ganzen Länge nach (63 Cm.) noch keine Schwingungen ausgeführt hat, somit keine Accommodation zeigen kann. Geht man dann zur Länge von 120 Cm. über, so hat man ein Drahtstück, welches in seiner unteren Hälfte bereits eine Accommodation erlitten hat; es ist somit vorauszusetzen, daß in dem zweiten Falle  $L$  kleiner seyn werde als im ersten.

Die Beobachtungen zeigten Folgendes:

	No.	$l$	$L$
3.	1	63,0	0,00433
	2	120,0	0,00419
	3	63,0	0,00403

Die Tabellen (1) und (3) zusammengenommen beweisen die Unabhängigkeit des  $L$  von der Länge, wenn man zugleich mit der Längenänderung auch entsprechend das Drehmoment, resp. die Schwingungsdauer, sich ändern läßt, bis auf etwa 2 Proc. des ganzen Werthes von  $L$ .

7. Ich hatte im Verlaufe der Untersuchung bemerkt, daß ausgeglühte Drähte viel schwächer gedämpft werden als harte, d. h. solche Drähte, welche sich in dem Zustande befinden, in welchem sie das Zugeisen verlassen haben. Ich habe deshalb mehrere Drähte eigens zu diesem Zwecke zuerst in hartem und hierauf in weichem Zustande untersucht.

Ein Stahldraht, der bereits durch zwei Tage zu Beobachtungen gedient hatte, und der bereits fast keine Zunahme der Accommodation mehr zeigte, ergab:

hart  $L = 0,00416$

und hierauf

weich  $L = 0,00864$ .

Ein Kupferdraht frisch aufgehängt, zeigte hart

$$L = \begin{cases} 0,00811 \\ 0,00774, \end{cases}$$

wobei jede der beiden Zahlen aus 20 Schwingungen, und zwar die zweite aus den, den ersten unmittelbar nachfolgenden nächsten zwanzig Schwingungen abgeleitet ist.

In gleicher Weise sind auch die folgenden nebeneinander stehenden Werthe aufzufassen.

Derselbe Draht ergab:

$$\text{weich } L = \begin{cases} 0,00477 \\ 0,00421. \end{cases}$$

Ein Messingdraht ergab:

$$\begin{aligned} \text{hart } L &= \begin{cases} 0,00165 \\ 0,00150, \end{cases} \\ \text{weich } L &= \begin{cases} 0,00064 \\ 0,00052 \\ 0,00047, \end{cases} \end{aligned}$$

beim Messing sank also  $L$  durch das Ausglühen beiläufig auf  $\frac{1}{2}$  des früheren Werthes.

Wenn man als Ursache der Dämpfung einen wie immer gearteten Widerstand ansieht, welchen die Molecüle durch eine Art innere Reibung der Bewegung entgegensetzen, so muß man annehmen, daß im harten Zustande diese Reibung eine größere ist, was sich leicht dadurch erklärt, daß der Draht in dem Zustande, in welchem er das Zugeisen verläßt, eine größere Dichte hat, folglich die Molecüle näher an einander liegen.

Inwiefern sich ein durch Ziehen hart gewordener Stahldraht von einem durch Ablöschen gehärtetem unterscheidet, kann ich noch nicht bestimmen, da ich mit dem Processe

der Stahlsaitenfabrikation nicht bekannt bin; doch ist anzunehmen, das bei einem durch Löschen gehärteten Stahldrahte dieselbe Erscheinung sich zeigt, da man aus der Eigenschaft des harten Stahls, den grössten Theil des mitgetheilten Magnetismus permanent zu erhalten, schliessen muß, das der Widerstand der Molecüle gegen eine Verdrehung groß ist.

Die Drähte können noch auf eine Weise gehärtet werden und zwar durch öfteres Hin- und Herdrehen um so große Winkel, das jedesmal eine entschiedene permanente Verdrehung zurückbleibt. Es wird diese Methode des Härtens auch von den Mechanikern dann in Anwendung gebracht, wenn ein Messingstück, ohne die Gestalt zu ändern, gehärtet werden soll.

8. Das durch Verdrehen des Drahtes um so große Winkel, das bleibende Veränderungen auftreten, derselbe wieder härter wird, zeigt auch die folgende Versuchsreihe, welche an einem ausgeglühten Messingdrahte angestellt ist. Es wird durch Schwingen unter Winkeln, bei welchen keine bleibende Veränderungen auftreten, zufolge der Accommodation der Draht weicher, durch Verdrehen mit bleibenden Veränderungen aber härter.

Ich versetzte zuerst den Draht auf die gewöhnliche Weise in Schwingungen und dabei ergab er

$$L = 0,00084.$$

Jetzt ließ ich ihn durch 15 Minuten in dieser Weise schwingen; dadurch veränderte sich durch Accommodation das logarithmische Decrement in

$$L = 0,00059.$$

Jetzt drehte ich das Gewicht um  $360^\circ$  nach der einen Seite, dann in die Gleichgewichtslage zurück und um  $360^\circ$  auf die andere Seite und wiederholte dies Verfahren ungefähr 20 mal. Dadurch wurde

$$L = 0,00067$$

also größer. Bei diesen Torsionen waren schon bleibende Veränderungen aufgetreten, d. h. damit das Gewicht wieder in die frühere Gleichgewichtslage einspielte, war eine

Verdrehung nach der entgegengesetzten Seite nothwendig. Jetzt drehte ich den Draht um  $4 \times 360^\circ$  etwa 10 mal hin und her, dadurch wurde

$$L = 0,00094,$$

also schon größer, als es zu Anfang war.

Endlich drehte ich das Gewicht um  $20 \times 360^\circ$  hin und her und wiederholte dies etwa 6 mal; hierauf war

$$L = 0,00222,$$

es kam  $L$  auf fast das Dreifache des ursprünglichen Werthes.

Ich ließ nun den Draht durch 15 Minuten wieder mit den gewöhnlichen kleinen Amplituden schwingen und dadurch verkleinerte sich  $L$  wieder zu

$$L = 0,00136.$$

Da es zwischen jenen Torsionen, welche eine Verkleinerung des  $L$  herbeiführen, und jenen, welche dasselbe vergrößern, eine Gränze geben muß, so könnte man diese als die Elasticitätsgränze für den jeweiligen Zustand auffassen.

9. Aus den im Vorhergehenden angeführten Eigenschaften des logarithmischen Decrements kann man nun einige Schlüsse auf die Ursache der Metaldämpfung machen.

Vor allem wird es nothwendig seyn, zu untersuchen, ob die Metaldämpfung die gleichen Gesetze befolgt wie die Luftdämpfung, ob man also annehmen darf, sie sey verursacht durch einen Widerstand, welchen man proportional der Geschwindigkeit setzen kann. Unter dieser Voraussetzung erhält man bekanntlich folgende Kraftgleichung

$$T \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + k \cdot \frac{d\varphi}{dt} + M\varphi = 0,$$

wobei  $T$  das Trägheitsmoment,  $M$  das Drehmoment,  $k$  das Maas der dämpfenden Kraft für die Einheit der Geschwindigkeit,  $\varphi$  aber der Winkel ist, um welchen das Gewicht aus der Gleichgewichtslage zur Zeit  $t$  herausgedreht ist.

Setzt man

$$\frac{k}{2T} = \epsilon, \quad \frac{M}{T} = \mu, \quad \sqrt{\mu - \epsilon^2} = \nu,$$

so erhält man als Integral der Gleichung

$$q = \alpha \cdot e^{-\epsilon t} \left( \cos \nu t + \frac{\epsilon}{\nu} \sin \nu t \right),$$

wobei  $\alpha$  der Werth von  $q$  für die Zeit  $t=0$ , ist.

Man erhält ferner

$$\frac{dq}{dt} = -\alpha \cdot \frac{\mu}{\nu} \cdot e^{-\epsilon t} \cdot \sin \nu t,$$

für die Geschwindigkeit der Bewegung. Diese Geschwindigkeit wird 0, wenn  $\nu t = n\pi$  ist, wobei  $n=0, 1, 2, \dots$ ; sie wechselt, so oft ein solcher Werth erreicht ist, ihr Zeichen, weshalb man die Punkte, für welche  $t = \frac{n\pi}{\nu}$  ist, passend als Umkehrpunkte bezeichnet.

Die Zeit, welche das Gewicht braucht, um von einem Umkehrpunkte zum nächsten zu gelangen, welche ich die halbe Schwingungsdauer nenne, ist

$$\frac{\tau}{2} = \frac{\pi}{2} = \pi \sqrt{\frac{T}{M - k^2}}.$$

Für Schwingungen im luftleeren Raum ist  $k=0$ , also

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{T}{M}}.$$

Nennt man die Winkel, welche der Reihe nach in einer halben Schwingungsdauer durchstrichen werden,  $q_1, q_2, q_3, \dots$ , so lehrt die Gleichung für  $q$ , daß diese allmählich abnehmen und zwar eine geometrische Reihe bilden, deren

Exponent  $e^{-\epsilon \frac{\pi}{\nu}}$  ist und  $\lg q_1 - \lg q_2 = \epsilon \pi = L$  ist, wie schon früher einmal erwähnt, das logarithmische Decrement.  $\epsilon$  kann als Maas der Dämpfung bezeichnet werden.

Ich finde nun bei verschiedenen Schwingungsdauern, wenn man dieselben durch Veränderung des Trägheitsmomentes ändert, das logarithmische Decrement unverändert, mithin bei zwei verschiedenen Beobachtungen

$$\epsilon_1 \pi_1 = \epsilon_2 \pi_2.$$

Aus dieser Relation folgt zunächst, daß die Dämpfung um desto größer ist, je kleiner die Schwingungsdauer ist und zwar in der Weise, daß nach einer bestimmten An-

zahl Schwingungen die Amplitude  $\varphi$  immer auf den Werth  $\frac{\varphi}{n}$  reducirt ist, gleichgültig, ob die Schwingungen rasch oder langsam, d. h. bei großem oder kleinem Trägheitsmomente geschehen.

Unter Voraussetzung der Gesetze, welche für den Luftwiderstand gelten, ist

$$\varepsilon = \frac{k}{2T}$$

und da man annäherungsweise

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{T}{M}}$$

setzen kann, so wird

$$\frac{k_1}{k_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}},$$

woraus folgt, daß die Kraft, mit der die Metaldämpfung wirkt, eben nicht die Gesetze befolgt, wie die Kraft, welche bei der Luftdämpfung thätig ist, indem letztere nicht vom Trägheitsmomente abhängt. Um obiges Gesetz zu erhalten, würde es genügen, die Kraftgleichung in folgender Form zu schreiben

$$T \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + k \sqrt{T} \frac{d\varphi}{dt} + M\varphi = 0,$$

allein diese Gleichung hat keine physikalische Berechtigung; denn das gefundene Gesetz der Kraftwirkung ist von der Beobachtung nur für eine ganze Amplitude geliefert und kann deshalb möglicherweise nur einen gewissen Mittelwerth darstellen, der zufolge eines ganz anderen Kraftgesetzes und überhaupt nur bei der Schwingungsbewegung zu Stande kommt, während die Kraftgleichung für beliebige Bewegungen gelten muß.

Um nun doch wenigstens für diesen Mittelwerth der Kraft eine Anschauung zu gewinnen, habe ich versucht, die Arbeit zu berechnen, welche während eines ganzen Ausschlages von der dämpfenden Kraft geleistet wird.

Es läßt sich zwischen dieser Arbeit und dem logarithmischen Decremento eine Relation aufstellen, welcher keine Voraussetzung über die Natur der dämpfenden Kraft zu

Grunde liegt. Denkt man sich, daß das Gewicht, von der Gleichgewichtslage ausgehend, successive die drei halben Amplituden  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  durchläuft, so erhält man als Ausdruck für die Arbeit, welche zur Ueberwindung des Widerstandes während eines ganzen Ausschlags nothwendig ist,

$$A = \frac{M\alpha_1^2}{2} - \frac{M\alpha_3^2}{2},$$

worin die beiden Ausdrücke rechts die Potentialwerthe für die beiden auf einander folgenden Umkehrpunkte darstellen.

Da das  $L$  statt wie früher aus drei auf einander folgenden ganzen Amplituden auch aus drei halben Amplituden gerechnet werden kann, so ist

$$\alpha_3 = \alpha_1 \cdot e^{-L}.$$

Führt man diesen Ausdruck für  $\alpha_3$  in die Arbeitsgleichung ein und entwickelt die Exponentialgröße in eine Reihe nach steigenden Potenzen von  $L$  und vernachlässigt alle höheren Potenzen, was erlaubt ist, da man  $L$  sowie auch  $A$  als kleine Größen erster Ordnung auffassen kann, so erhält man die für jede Art von Dämpfung geltende Gleichung

$$A = ML\alpha^2 \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

wobei statt  $\alpha_1$  entsprechend der früheren Bezeichnung wieder  $\alpha$  gesetzt ist.

Bei der Luftdämpfung läßt sich nun ein Ausdruck für  $A$  aufstellen, der dasselbe nur durch die Constanten der Beobachtung darstellt. Es ist nämlich die dämpfende Kraft des Luftwiderstandes

$$k \cdot \frac{dq}{dt},$$

daher das Element der Arbeit

$$dA = k \left( \frac{dq}{dt} \right)^2 dt.$$

Für eine einfache Schwingungsbewegung gilt aber die Gleichung

$$q = a \cdot \cos \frac{2\pi t}{T};$$

es wird dieselbe aus der früheren für  $\varphi$  aufgestellten Gleichung erhalten, indem man  $k=0$  setzt, wodurch in dem Ausdrücke für  $dA$  wieder nur Glieder von der zweiten Ordnung des  $k$  vernachlässigt wurden.

Für die Geschwindigkeit erhält man

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\alpha \frac{2\pi}{\tau} \sin \frac{2\pi t}{\tau},$$

daher die Arbeit für einen ganzen Ausschlag

$$A = k\alpha^2 \frac{2\pi}{\tau} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \frac{2\pi t}{\tau} d\frac{2\pi t}{\tau} = \frac{k\alpha^2 \pi^2}{\tau} \quad (2).$$

Setzt man nun den Ausdruck, den die Gleichung (2) liefert, in die Gleichung (1), so erhält man als Ausdruck für das logarithmische Decrement der Luftdämpfung

$$L = \frac{k\pi^2}{M\tau} = \frac{k\pi}{2M} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \quad \dots \quad (3).$$

Diesen Ausdruck werde ich nun so verändern, daß er die für die Metalledämpfung verlangten Eigenschaften hat und schliesslich daraus in Verbindung mit Gleichung (1) wieder einen Ausdruck für die Arbeit herstellen, der dann für die Metalledämpfung gilt.

Es muß nun bei der Metalledämpfung  $L$  vor allem unabhängig seyn von der Amplitude; dieser Forderung entspricht der Ausdruck bereits, indem dieselbe auch bei der Luftdämpfung zu stellen ist.

Es soll aber ferner  $L$  unabhängig seyn vom Trägheitsmoment, wenn das Drehmoment ungeändert bleibt, es muß daher  $\sqrt{T}$  im Nenner weggelassen werden.

Ferner muß  $L$  unabhängig seyn von der Länge des Drahtes. Wird diese geändert, so ändert sich auch das Drehmoment und zwar ist die Aenderung desselben verkehrt proportional der Längenänderung.

Außerdem ändert sich aber noch die Constante  $k$ ; denn entsprechend den Elasticitätsgesetzen wird der Widerstand gegen die Verdrehung bei doppelter Verdrehung der dop-

pelte, daher bei doppelter Länge unter Festhaltung eines bestimmten Ausschlagswinkels nur der halbe seyn, so daß man statt  $k$ , welches nur für eine bestimmte Länge gilt,  $\frac{k}{l}$  wird setzen müssen, wobei  $k$  dann eine Constante ist, die für jede Länge gilt.

Soll nun bei verschiedenen Längen des Drahtes  $L$  constant bleiben, so müssen  $l$  und  $M$ , welche sich dabei in entgegengesetzter Weise ändern, als Product vorkommen, daher das  $\sqrt{M}$  im Zähler auch wegzulassen ist und der Ausdruck also folgende Form annimmt.

$$L = \frac{k}{2Ml} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4),$$

woraus wieder der Ausdruck für die Arbeit während eines ganzen Ausschlages folgt

$$A = \frac{1}{2} \frac{k \alpha^2}{l}.$$

Führt man die ganze Amplitude, welche etwa  $q$  heißen soll, statt  $\alpha$  ein, so ist die Arbeit für diese Strecke

$$A = \frac{k q^2}{l} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

Man könnte nun leicht einen Differentialausdruck hinschreiben, der integrirt die Gleichung (5) liefert, in welchem dann das Kraftgesetz enthalten seyn würde; allein dieses Verfahren hätte keine physikalische Berechtigung, indem die Beobachtungen nur über den Mittelwerth der Kraft für einen ganzen Ausschlag Auskunft geben. Bei dem jetzigen Stand der Kenntnisse ist man daher genöthigt, hier stehen zu bleiben.

Es wäre jetzt die Frage zu untersuchen, ob die Ursache der Metalledämpfung nicht in der elastischen Nachwirkung gefunden werden könnte.

Ueber die letztere liegen derzeit Untersuchungen von Kohlrausch vor, ferner die in der jüngsten Zeit von Neesen.

Die Formel, welche Kohlrausch für die elastische Nachwirkung giebt, ist

$$= k p T^r \frac{1}{t^a},$$

wobei  $k$ ,  $p$ ,  $\alpha$  Coëfficienten sind, welche nur von der Drahtsorte abhängen.

$T$  ist die Zeit in Minuten, welche der Draht um den Winkel  $\varphi$  tordirt gehalten wurde, und  $t$  die Zeit in Minuten, welche seit dem Nachlassen jener Torsion verstrichen ist,  $\alpha$  endlich der Winkel, um welchen die Gleichgewichtslage zur Zeit  $t$  im Sinne der Torsion verschoben ist.

Die Verschiebung der Gleichgewichtslage ist also proportional dem Verdrehungswinkel  $\varphi$ . Denkt man sich daher einen Draht in schwingender Bewegung begriffen, wie es bei meinen Beobachtungen der Fall war, so wird sich während eines Ausschlages nach der einen Seite die Gleichgewichtslage verschieben, und diese Verschiebung wird bei den aufeinanderfolgenden Schwingungen, bei welchen alles bis auf  $\varphi$  ungeändert bleibt, auch immer proportional dem Ausschlagswinkel bleiben. In diesem Falle tritt aber, wie man sich leicht überzeugt, und wie ich in der Originalabhandlung auch nachgewiesen habe, immer ein constantes logarithmisches Decrement auf.

Neesen giebt an, daß die Gröfse der elastischen Nachwirkung, d. i. sein Coëfficient  $c$  in der Gleichung

$$p = c e^{-at}$$

mit zunehmendem Torsionswinkel wächst, ohne das proportionale Wachsthum hervorzuheben, doch spricht sich Derselbe auch nicht gegen dasselbe aus. Da sich nun unter Zugrundelegung der elastischen Nachwirkung als Ursache der Dämpfung auch ein constantes logarithmisches Decrement erwarten läßt, so kann man den angenommenen Zusammenhang beider Erscheinungen weiter verfolgen. Hierbei stellen sich aber vorläufig noch Hindernisse in den Weg.

Die Kohlrausch'sche Gleichung läßt sich, um aus ihr eine Differentialgleichung für die Bewegung herzustellen, nicht verwenden, da wir  $t$  nicht unendlich klein werden lassen dürfen, d. h. die Gleichung nicht über die

Gränzen ausdehnen dürfen, für die dieselbe aufgestellt wurde. In der Gleichung von Neesen ist es aber der Coëfficient  $c$ , dessen Eigenschaften noch nicht quantitativ festgestellt sind. Neesen sagt:  $c$  wächst mit zunehmendem Torsionswinkel und zunehmender Torsionsdauer. Wenn ich nun auch nach Kohlrausch für das Wachsthum von  $c$  mit dem Torsionswinkel die Proportionalität annehmen wollte, so fehlt doch die Gestalt der Function, welche  $c$  in der Abhängigkeit von der Torsionsdauer darstellt.

Es muß demnach noch weiteren Untersuchungen anheimgestellt werden, diese Fragen zu beantworten, und erst dann wird man einen sicheren Schluß auf den Zusammenhang der elastischen Nachwirkung mit der Metalldämpfung machen können; bisher läßt sich nur sagen, daß derselbe wahrscheinlich ist. Die Abhängigkeit der Coëfficienten  $a$  und  $c$  in der Gleichung von Neesen von der Temperatur habe ich außer Acht gelassen, da ja Neesen organische Substanzen, nämlich einen Cocoon- und einen Kautschuckfaden untersucht hat, welche ganz andere Verhältnisse in Bezug auf Temperaturveränderungen zeigen, als Metalle.

Wenn ich mich jedoch an die Ansicht von Kohlrausch halte, der sowie ich Metalldrähte untersuchte, und der die Temperatur als die einzige Ursache der elastischen Nachwirkung betrachten zu können glaubt, so finde ich mit meinen Resultaten die schönste Uebereinstimmung.

Ich komme schließlicb noch auf die rein theoretische Arbeit von O. E. Meyer zu sprechen. Ich glaube behaupten zu können, daß die Voraussetzungen, welche O. E. Meyer zur Aufstellung der Differentialgleichungen macht, nicht erlaubt sind, daher die Gleichungen das gar nicht darstellen, was man unter elastischer Nachwirkung versteht.

Meyer will die elastische Nachwirkung mit der inneren Metallreibung in der Weise identificiren, daß der inneren Metallreibung die Eigenschaften der Luftreibung

beigelegt werden. Derselbe nimmt an, daß die elastischen Kräfte in Körpern unvollkommener Elasticität nicht nur von den Verrückungen, sondern auch von der Geschwindigkeit abhängen, mit welcher erstere vor sich gehen. Es soll dieser Satz daraus folgen, daß bei einem unvollkommen elastischen Körper das Gesetz der Erhaltung der Kraft, wenn man nur die äußere Energie im Auge behält, nicht gilt. Meyer ändert deshalb die Differentialgleichungen der Elasticitätstheorie so ab, daß zu den Gliedern, welche die Verrückungen enthalten, noch solche hinzutreten, welche den ersteren ganz conform, auch die Geschwindigkeiten der Verrückungen enthalten.

Daß durch diese Annahmen das Wesen der elastischen Nachwirkung nicht erklärt werden kann, ergibt sich sogleich, wenn man bedenkt, daß in dem Falle, daß ein Draht unter einem bestimmten Winkel tordirt gehalten wird, sich fortwährend die Gleichgewichtslage desselben ändert, somit eine Abnahme des Drehmomentes und Verlust an potentieller äußerer Energie stattfindet, während der Draht gar keine Geschwindigkeit hat. Nach den Voraussetzungen von Meyer müßte aber in diesem Falle das Drehmoment ungeändert bleiben.

Wenn man demnach fragt, warum bei einem Drahte, welcher tordirt wird, nicht allsogleich seine schließliche Gleichgewichtslage eintritt, so wird man auch auf einen inneren Widerstand der Moleküle gegen eine Positionsänderung geführt werden; wie dieser Widerstand aber beschaffen ist, wissen wir bisher noch gar nicht, wir können nur die negative Behauptung aufstellen, daß er kein solcher ist, wie bei der Luftreibung.

Bevor ich experimentell die Gesetze der Metaldämpfung aufgesucht hatte, war ich der Meinung, es werde sich die Metaldämpfung durch eine innere Reibung von der Art der Luftreibung erklären lassen; wäre dies möglich gewesen, so hätte man annehmen müssen, daß die elastische Nachwirkung bei Schwingungsbewegungen so wenig Einfluß habe, daß ihre Wirkung nicht in Betracht kommt.

Die Rechnungen von Meyer hätten alsdann auf meine Beobachtungen gepaßt, eben weil es dann nicht elastische Nachwirkung gewesen wäre. Nun fand ich aber, daß obige Erklärungsart nicht statthaft sey und habe deshalb die innere Metalldämpfung durch elastische Nachwirkung zu erklären versucht.

Es ist möglich, daß bei der Metalldämpfung elastische Nachwirkung *und* eine innere Reibung von der Art der Luftreibung gleichzeitig thätig sind; es würde die Herleitung der Erscheinungen aus Gleichungen der inneren Reibung und elastischen Nachwirkung bedeutend erschweren und gerade deshalb, weil die Trennung dieser beiden Erscheinungen unumgänglich nothwendig ist. Was die weitere Rechnung von Meyer betrifft, so muß ich eines kleinen Versehens erwähnen. Es wird zuerst der Fall betrachtet, daß ein Draht durch ein Gewicht plötzlich belastet wird, sich dadurch allmählich dehnt und endlich in Schwingungen geräth. Statt „durch ein Gewicht belastet“ muß es wahrscheinlich heißen „durch eine Kraft gespannt“ wenigstens ist die weitere Rechnung so durchgeführt, als wäre der Draht durch eine Kraft gespannt, welche nicht von einer trägen Masse herrührt.

10. Im Folgenden werde ich noch einige Thatsachen berühren, welche mit der Metalldämpfung in einigem Zusammenhange stehen.

Ich habe unter Accommodation die Eigenschaft der Drähte verstanden, zufolge welcher sich der Widerstand derselben gegen Verdrehungen innerhalb der Elasticitätsgränze vermindert, je öfter solche Verdrehungen stattfinden.

Auch durch Ausglühen wird dieser Widerstand geringer. Ein frisch gezogener Draht ist bekanntlich dichter als ein ausgeglühter; die Molecüle befinden sich daher bei ersterem näher aneinander und in einem Zustande gegenseitiger Spannung und müssen sich daher bei einer Verschiebung einen größeren Widerstand entgegensetzen.

Wird ein frisch gezogener Draht erwärmt, so wird die gegenseitige Spannung noch mehr vergrößert, was wir da-

durch erfahren, daß die Dämpfung größer wird; gleichzeitig findet in Folge dieser Spannung ein wirkliches Auseinanderrücken der Molecüle statt. Läßt man den Draht dann langsam erkalten, so rücken die Molecüle wieder zusammen, allein nicht *mehr*, als es ihrem natürlichen Gleichgewichtszustande entspricht, begeben sich *nicht* mehr in den früheren Zustand der Spannung und wir haben daher auch einen Draht erhalten, in welchem die innere Reibung eine geringere ist.

Sowie nun durch öftere Verdrehungen innerhalb der Elasticitätsgränze der Draht für solche Verdrehungen *weicher* wird, so findet das Gleiche auch bei anderen Formveränderungen statt.

Es ist bekannt, daß Stahlschreibfedern durch den Gebrauch, bei welchem sie auch fortwährend kleine Formveränderungen, die sich innerhalb der Elasticitätsgränze bewegen, erleiden, weicher werden.

Das Gleiche bemerkt man bei den Sitzen eiserner Stühle, die aus Federn von Schmiedeeisen oder Stahl gebildet sind. Sie verlieren durch den Gebrauch ihre Härte und verbiegen sich schieflich.

Eine ausgedehnte Rolle spielt die Accommodation bei den musikalischen Instrumenten.

Es ist eine bekannte Thatsache, daß Trompeten, bevor sie sich für den musikalischen Vortrag eignen, erst eingeblasen, d. h. längere Zeit gebraucht werden müssen, um ihre volle Tonwirkung entfalten zu können und um überhaupt sich leicht blasen zu lassen.

Es muß nämlich für die Tonschwingungen erst die Dämpfung verkleinert, also der Widerstand, den das Metall den Tonschwingungen entgegensetzt, vermindert werden, was dadurch geschieht, daß das Metall öfter in Schwingungen versetzt wird. Hat die Dämpfung abgenommen, so ist die Arbeit, welche der Blasende zu leisten hat, um die Schwingungen auf einer gewissen Amplitude zu erhalten, d. h. um eine gewisse Tonstärke beizubehalten, geringer geworden.

Es kann eine Trompete, um den technischen Ausdruck zu gebrauchen, auch verblasen werden; kommt dieselbe nämlich, wenn sie neu ist, einem ungeübten Bläser in die Hände, der gewisse falsche Töne, oder Töne, die man nicht zu haben wünscht, oft bläst, so ist die Trompete verblasen. Es nimmt nämlich für diese gewissen Töne die Dämpfung ab, so daß diese Trompete in diese Schwingungen leichter zu versetzen ist als in andere, welche nicht so oft erregt wurden, und daher später es auch einem geübten Bläser sehr schwer fällt, diese falschen Töne zu vermeiden. Es gilt dies insbesondere vom sechsten Oberton. Bei einer C-Trompete bilden der Grundton, die ersten fünf Obertöne und der siebente Oberton, also C, c, g,  $\bar{c}$ ,  $\bar{e}$ ,  $\bar{g}$ ,  $\bar{c}$  den C-dur Dreiklang. Da nun die höheren Töne schwieriger zu blasen sind, so ist auch der sechste Oberton des  $\bar{b}$  leichter zu blasen, als das  $\bar{c}$ . Das  $\bar{b}$  stimmt aber nicht in den C-dur Dreiklang, es muß daher beim Einblasen die Vorsicht gebraucht werden, das  $\bar{b}$  nicht anzublase, um nicht die Dämpfung für dasselbe zu verkleinern, so daß später statt des gewünschten  $\bar{c}$  das  $\bar{b}$  erklingt.

Aus diesem Umstande folgt auch, daß es nichts nützen würde, etwa durch eine vorübergehende Erwärmung die Dämpfung des gesammten Trompetenmetalls zu verkleinern, da dieser Proceß auf alle Töne gleichmäßig wirken würde; es kann allein richtiges Blasen den gewünschten Erfolg herbeiführen.

Die gleiche Erfahrung wie bei den Trompeten wird bei den Streichinstrumenten gemacht. Bei diesen ist es nicht die Saite, welche längeren Spielens bedarf, da der Widerstand derselben gegen die Schwingungsbewegung schon wegen der geringen zu bewegendenden Masse unwesentlich ist, sondern der Resonanzkasten, also der Körper des Instrumentes. Mag nun auch die Bauart des letzteren eine noch so vortreffliche seyn, so ist ein längeres und gutes Spiel immer noch unerläßlich. Diese Erfahrung wurde vor mehreren Jahren an einigen Violinen von Stradivari

gemacht, die seit der Erzeugung, also ungefähr 150 Jahre, noch nicht gespielt worden waren.

Dafs es nothwendig ist, dafs eine Violine gut gespielt werde, erklärt sich dadurch, dafs der gute Spieler einen stärkeren Ton, also Schwingungen von gröfserer Amplitude erweckt, daher auch für diese die Dämpfung verkleinert wird, ferner erregt er nur eine gewisse Sorte von Obertönen, welche die Klangfarbe bestimmen und nur für diese Obertöne wird die Dämpfung verkleinert. Werden durch einen schlechteren Spieler längere Zeit unrichtige Obertöne, nämlich solche, welche einen schrillenden und scharfen Ton erzeugen, erregt, so bleibt durch längere Zeit die Accommodation für diese Schwingungen bestehen und es wird anfänglich auch bei gutem Spiele nicht zu vermeiden seyn, dafs die Klangfarbe scharf und rauh ist. Dafs durch längeres Liegen ohne Gebrauch die Vortheile des Ausspielens wieder verloren gehen, folgt aus dem Umstande, dafs die Accommodation durch Ruhen theilweise wieder verloren geht.

Dafs Klaviere nicht ebenfalls nach längerem Spiele besser werden, liegt daran, dafs die Mechanik des Klavieres sich abnutzt. Eine wichtige Eigenschaft der Tonerregung würde man kennen lernen, wenn die Gleichung für die Arbeit einer Schwingung

$$A = k \frac{a^2}{T}$$

sich auch auf Transversalschwingungen einer gespannten Saite übertragen liefse oder für dieselben bereits aufgesucht worden wäre.

Man würde dadurch die Arbeit kennen lernen, welche zur Ueberwindung des inneren Widerstandes bei hohen und tiefen Tönen zu leisten ist. Man sieht auch, dafs es für einen solchen Fall genügt, die Arbeit für eine ganze Amplitude zu kennen, ohne den Ausdruck für das Element der Arbeit hinschreiben zu können. Bei den tonerregenden Schwingungen wäre freilich noch sehr zu berücksichtigen, dafs ein grofser Theil der Arbeit im Luftwider-

stande zu suchen ist, der ja allein die Ursache der Tonwirkung ist.

Aus dem Umstande, daß mit zunehmender Temperatur die Dämpfung so außerordentlich rasch wächst, läßt sich vielleicht der Proceß des Härtens des Stahles ein wenig aufhellen. Der weiche Stahl wird erwärmt und dadurch die Molecüle in einen Zustand von größerer innerer Reibung gebracht; wird der heiße Stahl nun rasch abgekühlt, so haben die Molecüle nicht Zeit, vollständig diesen Zustand der größeren inneren Reibung zu verlassen, derselbe bleibt auch theilweise noch im kalten Zustande und wir haben dann einen harten Stahl; bekanntlich wird der Stahl auch um so härter, je rascher die Abkühlung vor sich geht.

Ich erwähne der Vollständigkeit halber hier nochmals, daß der Widerstand der Molecüle des harten Stahles gegen die Magnetisirung und das große magnetische Residuum auch auf die größere innere Reibung seiner Molecüle hinweist.

Auch eine technische Verwendung kann die Bestimmung des logarithmischen Decrementes finden. Da dasselbe nämlich in hohem Grade von der Härte des Metalles abhängt, so kann seine Bestimmung dazu dienen, die Homogenität der Härtung zu untersuchen. Bei den englischen Klaviersaiten konnte ich für ein und dieselbe Spule keinen Unterschied in der Härte finden, während ich bei verschiedenen Stücken ein und derselben Spule Messingdrahtes, der als Zithersaitendraht verkauft wurde, ganz merkliche Unterschiede fand.

Ich werde schließlicb noch kurz die sämmtlichen unmitttelbaren Resultate der in dieser Abhandlung beschriebenen Beobachtungen zusammenfassen.

1. Das logarithmische Decrement ist unabhängig von der Amplitude, ferner vom Trägheitsmomente, wenn zugleich entsprechend die Schwingungsdauer sich ändert, weiters unabhängig von der Länge, wenn sich ebenfalls

entsp  
leich  
Dur  
wird  
auch  
2  
der

3  
welc  
Letz  
länge  
inzw  
4  
eisen  
Decr  
dass  
selbe  
tordi

v.

De  
soge  
entg  
cität  
Bede  
hier  
man  
Wid  
ständ  
retis

entsprechend die Schwingungsdauer ändert, außerdem vielleicht unabhängig oder doch nicht bedeutend abhängig vom Durchmesser, wenn zugleich das Trägheitsmoment geändert wird, so daß die Schwingungsdauer constant bleibt, endlich auch unabhängig von der Spannung des Drahtes.

2. Das logarithmische Decrement wächst rasch mit der Temperatur, wahrscheinlich nach der Gleichung

$$L = \alpha + \beta t.$$

3. Dasselbe nimmt ab in Folge längeren Schwingens, welche Eigenschaft ich die Accommodation genannt habe. Letztere geht theilweise wieder verloren, wenn der Draht längere Zeit geruht hat, insbesondere aber, wenn derselbe inzwischen einmal in krummer Lage gewesen war.

4. Drähte in dem Zustande, in welchem sie das Zug-eisen verlassen haben, zeigen ein größeres logarithmisches Decrement als ausgeglühte Drähte. In Folge dessen nimmt dasselbe bei ausgeglühten Drähten wieder zu, wenn dieselben öfters mit bleibenden Veränderungen hin und her tordirt werden.

---

## V. *Ueber den galvanischen Leitungswiderstand; von Hermann Herwig.*

---

Der Widerstand, welchen ein metallischer Leiter (ein sogenannter Leiter erster Classe) einem galvanischen Strome entgegensetzt, gehört zu denjenigen Punkten der Elektrizitätslehre, die noch am wenigsten in ihrer eigentlichen Bedeutung aufgeklärt sind. Ich glaube nun, man wird hier zu einer annehmbaren Vorstellung gelangen, wenn man die Bedeutung der Veränderungen, welche dieser Widerstand bei ein und demselben Leiter durch die Umstände thatsächlich erfährt, möglichst ungezwungen theoretisch abzuleiten sucht. Es giebt manche Umstände,

welche eine Veränderung des Leitungswiderstandes bedingen, aber unter diesen eine größere Zahl solcher, welche eigentlich den Leiter selbst verändern. Dahin ist zu rechnen das Härten, Ausglühen, Spannen von Drähten usw. Von bedeutungsvollen Umständen, welche nach den uns geläufigen Anschauungen das Metall als solches ungeändert lassen, dagegen seinen Leitungswiderstand verändern, kommen wesentlich nur zwei in Betracht, einmal die Temperatur und dann der Aggregatzustand.

Die Thatsachen, welche in diesen beiden Rücksichten das *normale* Verhalten ausdrücken, dürften in folgenden Punkten gegeben seyn:

- 1) Metalle im festen Aggregatzustande erhöhen ihren Leitungswiderstand mit der Temperatur und zwar alle Metalle in ungefähr demselben durch die absolute Temperatur bestimmten Grade <sup>1)</sup>).
- 2) Metalle im flüssigen Aggregatzustande haben einen entschieden größeren Widerstand, als bei gleicher Temperatur im festen Zustande <sup>2)</sup>).
- 3) Flüssige Metalle erhöhen, wie die festen Metalle, ihren Widerstand mit der Temperatur, aber in viel geringerem Grade <sup>3)</sup>).
- 4) Wie der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand, so bedingt auch der Uebergang aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand eine Erhöhung des Widerstandes und zwar eine sehr starke <sup>3)</sup>).
- 5) Bei dampfförmigen Metallen im gesättigten Zustande bewirkt die Temperaturerhöhung eine Verminderung des Widerstandes <sup>3)</sup>. (Im 4. und 5. sind die Widerstände unter Rücksicht auf die vorkommenden erheblichen Volumänderungen jedesmal mit dem specifischen

1) Vgl. Clausius in Pogg. Ann. Bd. 104, S. 650.

2) Vgl. Matthiessen in Pogg. Ann. Bd. 100, S. 187 und Bd. 116, S. 378; ferner Siemens in Pogg. Ann. Bd. 113, S. 99.

3) Vgl. meine Angaben über den Quecksilberdampf in Pogg. Annal. Märzheft 1874.

Gewicht gegen den flüssigen Zustand multiplicirt gedacht.)

- 6) An der Gränzfläche zwischen einem flüssigen und einem dampfförmigen Theile desselben Metalles findet ein größerer Widerstand statt, als innerhalb des dampfförmigen Theiles selbst <sup>1)</sup>).

Von diesen normalen Verhältnissen hat eine theoretische Betrachtung natürlich ausschliesslich auszugehen. Secundäre Einflüsse, die in einzelnen Abweichungen hervortreten, können erst nachträglich berücksichtigt werden.

Fassen wir also das angegebene normale Verhalten der Metalle von demjenigen allgemeinen theoretischen Gesichtspunkte aus auf, der sich betreffs der Temperatur und des Aggregatzustandes der Körper bereits Geltung verschafft hat. Die Betrachtung wird wesentlich dadurch erleichtert, daß dieser Gesichtspunkt ein einheitlicher ist und ganz und gar auf die Bewegung der einzelnen Körpertheilchen zurückführt. Danach ist die Temperatur das Maas für die lebendige Kraft der inneren Bewegung der Körpertheilchen. Diese lebendige Kraft ist, wenn derselbe Körper in verschiedenen Aggregatzuständen bei gleicher Temperatur gedacht wird, gleichbleibend, d. h. auch die durchschnittliche Geschwindigkeit der einzelnen Theilchen bleibt alsdann gleich. Im Uebrigen aber ist die Bewegungsform für die verschiedenen Aggregatzustände sehr verschieden. Im dampfförmigen Zustande ist ein bestimmter großer Bruchtheil der Bewegung eine fortschreitende Bewegung der Theilchen. Im festen Zustande ist eine solche fortschreitende Bewegung ganz ausgeschlossen, vielmehr vollführen die Theilchen gewisse nicht näher angebbare Bewegungen, um constante Mittellagen herum. Für den flüssigen Zustand wird man am besten nach Handl <sup>1)</sup>) annehmen, daß bereits Anfänge zu einer fortschreitenden Bewegung da sind, daß dieselbe aber in Folge der lebhaften anziehenden Einwirkung anderer Theilchen von kreisartigen

1) Wiener Ber. Bd. 65.

Bahnstücken um die anziehenden Theilchen herum in bedeutendem Grade stets unterbrochen wird. Die Bewegung im flüssigen Zustande bedeutet danach ein Zwischenglied zwischen der wesentlich fortschreitenden Bewegung des dampfförmigen und der ausschließlich um feste Mittellagen herum ausgeführten Bewegung des festen Zustandes.

Wenn wir diese Anschauungen jetzt für die Verhältnisse des Leitungswiderstandes zu Rathe ziehen wollen, so müssen wir uns zunächst darüber entscheiden, ob wir dieselben Körpertheilchen als das Substrat der im galvanischen Strome stattfindenden elektrischen Bewegung ansehen wollen oder ob wir für diese Bewegung irgend welche besonderen elektrischen Theilchen im Gegensatz zu den Körpertheilchen voraussetzen wollen. Es soll in der folgenden Untersuchung das Letztere geschehen, wobei es dann übrigens gleichgültig bleibt, ob zwei Arten von elektrischen Theilchen mit entgegengesetztem Zeichen oder ob nur eine Art angenommen wird, deren relative quantitative Verhältnisse dem Gegensatze von Plus und Minus entsprechen. Wir können betreffs der Beziehung dieser elektrischen Theilchen zu den Körpertheilchen nun sofort eine weitere Vorstellung hinzufügen, welche unsern Anschauungen über die Elektrizitätsleitung in Elektrolyten entlehnt ist. Dort denkt man sich nach der jetzt wohl verbreitetsten Ansicht die verschiedenen Bestandtheile des elektrolytisch zerlegbaren Körpers mit entgegengesetzten elektrischen Theilchen behaftet; die die letzteren auseinander treibenden elektromotorischen Kräfte bewirken alsdann, weil die elektrischen Theilchen an den Körperbestandtheilchen haften, gleichzeitig eine Bewegung dieser Bestandtheilchen in dem entsprechenden Sinne. Man wird danach also allgemein zu der Annahme geführt, daß die elektrischen Theilchen in einem gewissen engen Zusammenhange mit den Körpertheilchen stehen und ich glaube, es liegt keine große Willkür, sondern etwas ganz Naturgemäßes darin, wenn wir uns die elektrischen Theilchen etwa, wie eine Art von Atmosphäre, um die Körpertheilchen herum gelagert denken. Auf diese Weise

ist der Zusammenhang beider Classen von Theilchen gewahrt und gleichzeitig der üblichen Vorstellung von dem Bau alles Materiellen Rechnung getragen, welche schliesslich stets auf distantielle Theilchen zurückführt.

Denken wir uns unter diesen Voraussetzungen eine elektromotorische Kraft auf die elektrischen Theilchen eines Leiters erster Classe in einer bestimmten Richtung wirkend, so sind bei diesem Leiter nicht, wie bei einem Elektrolyten, die körperlichen Theilchen im Stande, eine Trennung im Sinne der auseinandergetriebenen elektrischen Theilchen zu erleiden und der Bewegungswirkung der elektromotorischen Kraft gleichfalls zu folgen (zu einem Leiter erster Classe scheint ja als Bedingung die *elementare* Beschaffenheit desselben zu gehören), vielmehr ist, damit eine Bewegung der elektrischen Theilchen erfolgen könne, ein Losreißen derselben aus den Lagen, welche sie vordem gegen das zugehörige Körpertheilchen einnahmen, erforderlich. Soll nun ihre Bewegung, wie es bei einem galvanischen Strome der Fall ist, eine fortdauernde seyn, so wird man dazu geführt, einfach ein Hinüberwandern der elektrischen Theilchen von einem Körpertheilchen zu einem andern im Sinne der elektromotorischen Kraft anzunehmen. Der Widerstand, den die elektrische Bewegung in einem solchen Leiter findet, ist also nichts anderes, als der Widerstand, den das Hinüberwandern der elektrischen Atmosphären von einem Körpertheilchen zu einem benachbarten Körpertheilchen findet.

Bedenken wir jetzt, was alles dazu erforderlich ist, um ein elektrisches Theilchen aus seiner Stellung in der Atmosphäre eines bestimmten Körpertheilchens in die Atmosphäre eines benachbarten Körpertheilchens hinüberzuführen. Dabei kommt es nun vor allem darauf an, welche Bewegungen die beiden Körpertheilchen vollziehen und in welchem Grade ihre elektrischen Atmosphären an diesen Bewegungen betheiligt sind. Und hier scheint es nöthig, einen wesentlichen Unterschied darin zu sehen, ob die Bewegung eines Körpertheilchens eine fortschreitende oder

ob sie eine um eine feste Mittellage herum ausgeführte ist, An der fortschreitenden Bewegung der Körpertheilchen werden nämlich ihre Atmosphären in vollem Maße theilnehmen müssen. Bei der andern Art der Bewegung liegt es dagegen nahe, nur einen gewissen Bruchtheil derselben auch für die Atmosphären gültig zu denken und zwar für die einzelnen Schichten der Atmosphären um so mehr, je näher sie dem Körpertheilchen umliegen. Wir würden also bei einem dampfförmigen Körper den früheren Darlegungen gemäß den Haupttheil der ganzen Körperbewegung auch für die jedesmaligen elektrischen Atmosphären annehmen, bei einem festen Körper einen viel kleineren Bruchtheil der Bewegung und bei einem flüssigen Körper ein zwischen diesen beiden Extremen liegendes Quantum. Aber in gewissem Grade ist eben stets die Bewegung der Körpertheilchen als auch von den zugehörigen elektrischen Theilchen ausgeführt zu denken.

Soll nun ein elektrisches Theilchen aus der Atmosphäre eines Körpertheilchens in die eines andern übergeführt werden, so *muß den innern Körperkräften gegenüber außer der bloßen Ortsveränderung dieses Theilchens auch die Bewegungsänderung geleistet werden*, welche einer Stellung in der einen oder andern Atmosphäre eventuell entspricht und darin liegt die *Hauptbedeutung des Widerstandes*.

Betrachten wir zunächst ein festes Metall, so führen dessen körperliche Theilchen irgend welche Bewegungen um feste Mittellagen aus. Wir werden nun ohne Zweifel annehmen müssen, daß bei durchschnittlich gleicher Stärke der Bewegung doch die Bewegungsrichtungen (bestimmt vielleicht durch Rotationsachsen oder durch Schwingungsrichtungen) für die einzelnen Theilchen alle möglichen seyn können. Stellen wir uns also etwa zwei aus sehr vielen Theilchen bestehende benachbarte Querschnitte eines Drahtes vor, so werden dort Richtungsänderungen in allen Azimuthen ziemlich gleichmäßig vertreten seyn. Nur eine verhältnißmäßig geringe Anzahl von Theilchen beider Querschnitte haben demnach gleiche Bewegungszustände, wäh-

rend für alle andern mehr oder weniger große Richtungsänderungen stattfinden. Entsprechende Veränderungen müssen nun auch die hinüberwandernden elektrischen Theilchen annehmen. Das Hinüberwandern ist folglich um so mehr erschwert, je größer die Energie der Bewegung der Körpertheilchen und damit auch der elektrischen Atmosphären überhaupt ist, d. h. je höher die Temperatur des Metalls ist. Der oben angegebene Einfluss der Temperatur auf den Widerstand der verschiedenen festen Metalle ist hiernach verständlich.

Wir betrachten zweitens ein flüssiges Metall, welches gleiche Temperatur mit einem andern Stücke desselben Metalles im festen Zustande haben soll. Was über die Verschiedenheit der Bewegungsrichtungen vorhin gesagt wurde, gilt auch hier und überhaupt bei allen innern Körperbewegungen im Allgemeinen in gleicher Weise. Die Lebhaftigkeit der Bewegung dagegen, welche für die Körpertheilchen des flüssigen und festen Metalles dieselbe bleibt, ist für die zugehörigen Atmosphären im flüssigen Zustand eine höhere, als im festen, da im ersteren Zustande bereits ein Theil der inneren Körperbewegung fortschreitend ist. Es ist also eine entsprechende Verstärkung des Widerstandes beim Uebergang in den flüssigen Zustand die nothwendige Folge.

Wird nun weiter das flüssige Metall in der Temperatur erhöht, so wirkt das auf den Widerstand ein, wie bei dem festen Metalle. Aber es kommt hier noch ein neuer Umstand hinzu, der durch das Eintreten der fortschreitenden inneren Körperbewegung bedingt ist. Eine lebhafter werdende fortschreitende Bewegung der Körpertheilchen begünstigt nämlich, wie bei den Elektrolyten, das öftere nahe Zusammentreffen der Theilchen und erleichtert damit ihre Atmosphärenübertragung. Die Gesamtwirkung einer Temperatursteigerung auf den Widerstand ist deshalb bei einem flüssigen Metalle zwar noch in demselben Sinne, wie bei festen Metallen hervortretend, aber in geringerem Grade.

Für ein dampfförmiges Metall gelten ganz analoge Betrachtungen. Hier ist die fortschreitende Bewegung der Körpertheilchen die vorwiegende, der Widerstand also gewachsen gegen den flüssigen Zustand. Natürlich wirkt außerdem auch die vergrößerte Durchschnittsdistanz der Körpertheilchen bedeutend ein, so daß der Gesamteffect hier ein besonders großer ist.

Bei einer Temperaturerhöhung des dampfförmigen Metalles dagegen ist der vorhin angegebene Einfluß des häufigeren Zusammentreffens der Körpertheilchen nunmehr so stark, daß wenigstens bei dem gesättigten Quecksilberdampfe der Widerstand im Ganzen vermindert wird. Es mag bei dieser Gelegenheit daran erinnert werden, daß bei den gesättigten Dämpfen die Temperaturerhöhung eine immer weiter gehende Abweichung von den Gasgesetzen einschließt, so daß man in gewissem Sinne dadurch dem flüssigen Zustande wieder näher kommt. Daher ist in diesem Falle das Abnehmen des Widerstandes bei steigender Temperatur um so begreiflicher. (Man wird bei den Dampfständen, wie oben, stets den Widerstand des einzelnen Dampfmoleculs im Auge haben.)

Was endlich die Uebergangsschicht zwischen einem flüssigen und einem dampfförmigen Theile eines Metalles betrifft, so kommen hier für kein einziges Paar von benachbarten Theilchen (auf der flüssigen und auf der Dampfseite) gleiche Bewegungszustände mehr vor, wie es innerhalb desselben Aggregatzustandes stets für eine gewisse Anzahl von benachbarten Theilchen der Fall ist; vielmehr ist außer den verschiedenen Bewegungsrichtungen überall eine ganz verschiedene Intensität der Bewegung für die Atmosphären vorhanden. Es wird deshalb kein einziger Uebergang von elektrischen Theilchen mehr ohne die Schwierigkeit einer gänzlichen Aenderung des Bewegungszustandes erfolgen können und damit wird zu einem besonderen Widerstande Veranlassung gegeben seyn.

Die hier dargelegte Theorie des galvanischen Leitungs-

widerstandes, welche ich absichtlich so allgemein gehalten habe, wie es auch ihre Ausgangspunkte sind, scheint also in ungezwungener Weise sämmtlichen oben angegebenen Thatsachen Rechnung zu tragen.

Zum Schlusse will ich noch einer Bemerkung zuvorkommen, welche hier möglicherweise gemacht werden könnte. Wenn nämlich die Verschiedenheit der Bewegungszustände benachbarter Körpertheilchen von der wesentlichsten Bedeutung für den galvanischen Widerstand seyn soll, so könnte es scheinen, daß durch einfache mechanische Bewegung, welche man den verschiedenen Theilen eines Drahtes in verschiedenem Maasse mittheilt, dessen Widerstand abgeändert werden müßte. Das ist nun für solche Bewegungen wenigstens, wie sie naheliegender Weise leicht ausgeführt werden können, nicht der Fall. Ich habe, ohne indessen einen andern als einen negativen Erfolg zu erwarten, den Widerstand von schwingenden Saiten eines Monochords gemessen und keine andere Veränderung desselben bei lebhaftem Schwingen gefunden, als sie der entsprechenden Spannungsänderung zukam. Ebenso habe ich keine Aenderung des Widerstandes in einem Drahte gefunden, der oben befestigt unten ein lebhaft pendelndes Gewicht trug.

Es scheint aber auch auf der Hand zu liegen, daß solche Zustände jedenfalls graduell nicht entfernt an die oben vorausgesetzten heranreichen. Nämlich bei den erwähnten Experimenten sind die mechanischen Bewegungszustände unmittelbar benachbarter Theile des Leiters nur außerordentlich wenig von einander verschieden und eine merkliche Verschiedenheit tritt erst hervor, wenn man ein beträchtliches Stück des Leiters ins Auge faßt. Bei den in unserer Theorie hingegen besprochenen Zuständen treten lebhaftere Aenderungen, wie gesagt, von Querschnitt zu Querschnitt ein, unter Distanz zweier Querschnitte nicht mehr verstanden, als die Distanz der Körpertheilchen von einander beträgt. Der große Unterschied beider Fälle erklärt

also genügend das negative Resultat der angegebenen Versuche.

Aachen, den 27. April 1874.

(Leider ist dieser Aufsatz mit dem in Heft IX, S. 115, der vom 30. Juli datirt, vertauscht worden. Er hätte diesem vorausgehen müssen. P.)

## VI. Ueber Fluorescenz; von O. Lubarsch,

Assistent am phys. Kabinet der Königl. Gewerbe-Akademie.

Obgleich in letzter Zeit über Fluorescenz mehrfach grössere Arbeiten geliefert worden sind und man daher glauben sollte, daß die Ansichten über diese merkwürdigen und dunkelsten Phänomene der Optik zu einem zeitweiligen Abschluß gediehen seyen, so lehrt doch schon ein oberflächlicher Blick in diese Arbeiten, daß nur zum kleinsten Theile eine Uebereinstimmung zwischen den Resultaten derselben herrscht. Insbesondere ist es das von dem berühmten Stokes<sup>1)</sup> angegebene und nach ihm benannte Gesetz, daß *die Brechbarkeit des erregenden Lichts die obere Gränze bilde für die des erregten oder Fluorescentlichtes*, um welches sich der Streit dreht. Während Stokes, Hagenbach<sup>2)</sup> und Andere für die Richtigkeit dieses Gesetzes eintreten, bestreiten mehrere namhafte Physiker, wie Pierre<sup>3)</sup> und Lommel<sup>4)</sup> die allgemeine Gültigkeit desselben. Daß unter diesen Umständen an die Aufstellung einer, die Thatsachen einigermaßen erschöpfenden Theorie noch nicht zu denken ist, scheint begreiflich, da ja der Cardinalpunkt noch nicht festgestellt ist; wenn trotzdem Versuche in dieser Richtung gemacht sind, so hat

1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 4, S. 336.

2) Pogg. Ann. Bd. 141 und 146.

3) Wien. Ber. Bd. 58, 2, S. 704, ff.

4) Pogg. Ann. Bd. 117, S. 642 und 143, S. 26.

man doch immer nur einzelne Erscheinungen der Fluorescenz erklären können, während andere völlig dunkel geblieben sind. Nachdem schon bald nach Brewsters Entdeckung von mehreren Forschern auf die Analogie dieser Erscheinungen mit den Combinationstönen der Akustik die Aufmerksamkeit gelenkt war, gab Lommel eine hierauf sich stützende Theorie, die später von ihm erweitert, aber von mancher Seite und wohl mit Recht, angefochten wurde. Sellmeier<sup>1)</sup> zeigt bei der theoretischen Betrachtung der Rückwirkung von Molecularschwingungen auf Aetherwellen beiläufig, daß die Fluorescenz den Bewegungen der Moleküle zuzuschreiben ist und gleichzeitige Absorption bedingt; daß ferner in derselben Schwingungsreihe beide Erscheinungen auf einander folgen und daß nur durch die enorme, in der Secunde nach Millionen betragende Anzahl von Schwingungsreihen der Eindruck der absoluten Gleichzeitigkeit von Fluorescenz und Absorption hervorgebracht wird.

Meines Wissens ist außerdem nichts publicirt, was neues Licht in theoretischer Beziehung über die Phänomene der Fluorescenz verbreiten könnte. Die Hauptaufgabe für Forschungen auf diesem Gebiete bleibt daher fürs Erste: einmal, neues Material für die Beobachtungen herbeizuschaffen; zweitens, möglichste Verbesserung der Beobachtungsmethode. In der That zeigt sich einestheils in dem ziemlich reichlich vorhandenen Material eine solche Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, daß bis jetzt sich noch wenige Parallelen zwischen den Eigenschaften der einzelnen Substanzen ziehen ließen und daher die Auffindung neuer fluorescirender Körper wünschenswerth erscheint; andererseits ist die Bestimmung der Gränzen der Fluorescenz, sowie der Fluorescenzspectra in hohem Grade unsicher und von den Eigenthümlichkeiten des Beobachters abhängig, so daß es entschieden nothwendig ist, *viele* Beobachtungen, womöglich nach *verschiedenen* Methoden über *dieselben* Erscheinungen zu haben, wenn man genügend

1) Pogg. Ann. Bd. 145, S. 399, ff.

genaue und hinreichend stichhaltige Schlüsse aus ihnen ableiten will.

Der Zweck der folgenden Arbeit ist erstens der, die Beschreibung zweier noch nicht angegebenen Fluorescenzen zu geben; zweitens, auf einen, meines Wissens noch nicht beobachteten, allgemeinen Zusammenhang zwischen der Absorption und dem Fluorescenzspectrum einer Substanz aufmerksam zu machen.

Zu den Beobachtungen diente mir ein großes Spektrometer von Meyerstein, welches mittelst zweier Ablesemikroskope noch die Bestimmung einzelner Secunden sicher gestattet; ein Spectroskop von Steinheil, welches mit dem Vierordt'schen Doppelspalt und einer Vorrichtung zum Abblenden beliebiger Theile des Spectrums ausgerüstet ist; endlich ein kleines, aber sehr lichtstarkes Spectroskop mit gerader Durchsicht. Die Zahlen sämtlicher Beobachtungen sind auf die *Bunsen'sche Scala* reducirt.

Was nun zunächst die Beobachtung des *fluorescirenden Spectrums*, d. h. der, durch Einwirkung eines reinen Spectrums auf die fluorescirende Substanz, hervorgerufenen Erscheinung, betrifft, so habe ich mich bald überzeugt, daß es am besten ist, dieselbe nach der von Pierre und Hagenbach ausführlich beschriebenen Methode vorzunehmen. Nur zog ich es vor, statt *eines* Prismas deren zwei von schwerem Flintglas zu benutzen; hierdurch erhielt ich ohne weitere Hilfsmittel bei horizontalem Spalt einen fast genau lothrecht nach unten fallenden Farbenfächer von bedeutender Ausdehnung, der, nachdem er durch eine achromatische Projicirlinse gegangen war, in dem auf die Flüssigkeit geworfenen Bilde die Fraunhofer'schen Linien in allen Theilen mit gleicher Schärfe zeigte, während bei der Anwendung nur eines Prismas der schräg austretende Fächer einen Theil der Linien mehr hervortreten ließ, als den anderen. Die Messungen am fluorescirenden Spectrum wurden mittelst eines feinen Maafsstabes ausgeführt, auf welchen die Hälfte des Spectrums der Länge nach fiel und dessen Verhältniß zur Bunsen'schen Scale genau be-

stimmt wurde. Auch gestatteten die Linien eine stete Vergleichung wegen der Richtigkeit desselben. Die Glaswanne mit der fluorescirenden Flüssigkeit war gänzlich mit einem innen geschwärzten, nur oben und an der Seite so viel, als eben nöthig, geöffneten Kasten umgeben, um jedes auch im verdunkelten Zimmer noch etwa vorhandene Licht unschädlich zu machen. Man kann so mit möglichster Genauigkeit die Gränzen und Intensitäten der Fluorescenz bestimmen.

Die Beobachtung des *derivirten Spectrums* des Fluorescenzlichtes oder des *Fluorescenzspectrums* ist, nach der üblichen Methode ausgeführt, mit mancher Unzulänglichkeit behaftet. Es ist nämlich unmöglich, alles Nebenlicht und regulär zerstreute Licht zu entfernen; wenn man den Spalt des Spectroskops nur genügend verengert, so kann man stets Spuren von Linien bemerken; außerdem läßt sich nicht das Fluorescenzlicht durch scharf abgegränztes homogenes Spectrallicht erregen, eine Bedingung, die natürlich mit aller Schärfe erfüllt seyn muß, ehe man daran denken kann, über die Richtigkeit des Stokes'schen Gesetzes Versuche anzustellen. Die von Hagenbach<sup>1)</sup> beschriebene, an sich vorzügliche Methode, einzelne Theile eines reinen Spectrums auf einen Spalt in der oberen Wand eines geschlossenen Kastens auffallen zu lassen und dessen Bild durch eine Linse von kurzer Brennweite auf die im Kasten befindliche fluorescirende Flüssigkeit zu projeciren, hat die Unbequemlichkeit, daß ein einzelner Beobachter nur schwierig zugleich beobachten und das Prisma langsam und stetig drehen kann; ferner die, daß man nicht recht weiß, wie man das Spektroskop und den Spiegel, durch den auch noch Licht verloren geht, zu dem Fluorescenzstreifen stellen soll. Wenigstens habe ich diesem Streifen mit dem Spektroskop nie so nahe kommen können; um mich auf meine Messungen sicher verlassen zu können, gewöhnlich findet man dabei die Fluorescenzspectra zu eng und verschwommen begränzt. Ich wandte daher eine Me-

1) Pogg. Ann. Bd. 141, S. 245, ff.

thode an, auf welche mich Soret's<sup>1)</sup> kürzliche Angabe eines *Spektroskops mit fluorescirendem Ocular* hinleitete. Dieser Physiker bringt nämlich, um die ultravioletten Liniengruppen des Spektrums direct sichtbar zu machen, eine Platte von Uranglas im Brennpunkt des Ocularrohres eines Spektroskopes an und beobachtet dieselben durch ein schief zu ihr gestelltes Ocular. Nach dieser Idee richtete ich meinen Apparat ein, der hauptsächlich den Vortheil haben soll, daß er das Nebenlicht so gut als unschädlich macht.

Von dem Ocularrohr *B* des Spektrometers (Fig. 1, Taf. III) ist das Ocular entfernt und im Brennpunkte die von Vierordt<sup>2)</sup> beschriebene Vorrichtung *C* zum Abblenden eines beliebig schmalen Streifens des Spektrums angebracht; ihre beweglichen Blenden sind genau nach der Krümmung der Spektrallinien gefeilt, so daß nur durchweg homogenes Licht durch den Spalt gehen kann. Am Ende des Ocularrohres ist ein horizontales Brettchen von der Form *D* befestigt, auf welchem, ebenfalls horizontal, das Spectroskop mit gerader Durchsicht *F* in der Art angeschraubt ist, daß seine Axe mit der des Ocularrohres in gleicher Höhe liegt und mit ihr einen Winkel von ungefähr 30° bildet. Dicht vor die hintere Oeffnung von *B*, senkrecht zu dessen Axe und hinter den zweiten Spalt *G*, wird auf das Brettchen *D* ein Diaphragma *E* gestellt, welches die fluorescirende Flüssigkeit enthält; die planparallelen Platten desselben sind sehr dünn und höchstens 2<sup>mm</sup> von einander entfernt, auch ist die vordere von beiden durch einen Horizontalstrich in zwei Hälften, eine obere innen matt geschliffene und eine untere durchsichtige getheilt.

Beim Gebrauche wird nun *E* mit der möglichst verdünnten fluorescirenden Flüssigkeit zur Hälfte gefüllt und auf dem Brettchen *D* befestigt; die Blenden *C* werden geöffnet, der Spalt *G* weggenommen und der Spalt des Collimatorrohres *A* aus seiner sonstigen Stellung gegen die Linse des Rohres so lange verschoben, bis auf der matt-

1) Pogg. Ann. Jubelband 1874.

2) Vierordt, Anw. der Spektralanalyse zur Photometrie, Tüb. 1873.

gesch  
Linie  
die  
dem  
ober  
auf  
in *F*  
Fluo  
*freie*  
dem  
sung  
ausft  
des  
ben  
selbe  
besti  
schar  
fluor  
sehr  
ist m  
unter  
Lich  
ren  
taxir  
ten,  
und  
Es i  
len  
tung  
N  
einig  
erreg  
Stol  
Ich

1) P

geschliffenen Platte von *E* ein Spektralbild mit scharfen Linien erscheint. Hierauf setzt man *G* vor und schließt die Blenden so weit, daß nur ein schmaler Farbenstreif, dem Spalte des Spectroskopes *F* genau gegenüber, zur oberen Hälfte auf das mattgeschliffene Glas, zur unteren auf die fluorescirende Flüssigkeit fällt. Man erblickt also in *F* übereinander das Spektrum des erregenden und des Fluorescenzlichtes, gerade wie Hagenbach<sup>1)</sup> es durch freie Betrachtung mittelst eines Prismas erhielt, aber mit dem Unterschiede, daß man hier sofort die nöthigen Messungen mittelst der Mikrometerschraube des Spectroskops *F* ausführen kann. Durch Drehung der Mikrometerschraube des Ocularrohres *B* kann man nun nach einander alle Farben des Spektrums auf *E* fallen lassen und für jede derselben die Ausdehnung des Fluorescenzspektrums sogleich bestimmen, sowie die Brechbarkeit des erregenden Lichtes scharf angeben. Der Spalt von *F* kann so nahe an den fluorescirenden Streif auf *E* gebracht werden, daß man sehr lichtstarke und scharf begränzte Spektren erhält; dabei ist man zugleich ganz sicher, daß die Gränzen des, in der unteren Hälfte von *E* unvermeidlich regulär zerstreuten Lichtes genau durch den erregenden Streifen in der oberen angegeben werden und daher den möglichen Fehler taxiren lassen. Will man mit weißem Sonnenlicht arbeiten, so hat man nur nöthig, das Prisma *P* zu entfernen und *A* und *B* einander diametral gegenüber zu stellen. Es ist selbstverständlich, daß *P* und *E* mit schwarzen Hüllen überdeckt werden müssen, sowie, daß der Beobachtungsraum möglichst zu verfinstern ist.

Nach der angegebenen Methode habe ich zunächst bei einigen Substanzen Versuche über die Abhängigkeit des erregten vom erregenden Lichte angestellt und dabei das Stokes'sche Gesetz in allen Punkten bestätigt gefunden. Ich wählte zu diesem Zwecke *Fluorescein* (*Resorcin-Pha-*

1) Pogg. Ann. Bd. 146, S. 78. Dieser Versuch wurde angestellt, um die Richtigkeit des Stokes'schen Gesetzes für das Magdalaroth zu beweisen, nachdem diese von Lommel bezweifelt war.

lein,  $C_{20}H_{12}O_6$ , dargestellt von Prof. Baeyer<sup>1)</sup>, in der Sammlung der Akademie vorhanden), *Purpurin in Alaun* und *Purpurin in Aether*, wozu ich das reinste *Pflanzenpurpurin* (nach Kopp dargestellt) von Prof. Liebermann erhielt. Für diese drei Substanzen fand ich

	Beginn der Fluorescenz	Obere Gränze des Fluorescenzspektrums
<i>Fluorescein</i>	63	85,5
<i>Purpurin in Alaun</i>	44	65
<i>Purpurin in Aether</i>	57,5	73,5,

so daß ich die obere Gränze des Fluorescenzlichtes nur für erregendes Licht von 63 — 85,5, resp. von 44 — 65 und von 67,5 — 75,3 der Bunsen'schen Scale zu bestimmen brauchte, um die Richtigkeit des Stokes'schen Gesetzes festzustellen.

Hierbei erhielt ich folgende, mehrfach geprüfte Resultate:

	Erregendes Licht	Obere Gränze des Fluorescenzspektrums
<i>Fluorescein</i>	64 — 67,5	67 (undeutlich.)
	68,5 — 71,5	71
	73 — 76	75,5 } (sehr deutlich.)
	78,5 — 80,5	80,5
<i>Purpurin in Alaun</i>	45 — 49,5	49,5 } (unklar.)
	48 — 52,5	51,5
	54,5 — 59	58,5 } (deutlich.)
	57 — 60,5	60,5
<i>Purpurin in Aether</i>	58,5 — 62	62,5 } (unklar.)
	61 — 64,5	64,5
	64,5 — 68	68 (sehr deutlich.)

Während der Bestimmung der Brechbarkeit der erregenden Strahlen war das Fluorescenzlicht abgeblendet und ebenso umgekehrt das erregende Licht, während ich die obere Gränze des Fluorescenzspektrums feststellte. Da sich aber, wie erwähnt, im letzteren stets etwas dispergirtes erregendes Licht findet, so ist es möglich, daß die scharfe obere Gränze des *reinen* Fluorescenzlichtes zuweilen etwas *unterhalb* der beobachteten liegt; dagegen

1) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. Jahrg. 4, No. 10.

hätte man in jedem Falle Spuren von Licht *oberhalb* des erregenden bemerken müssen, wenn eine der geprüften Substanzen in ihrem Verhalten dem Stokes'schen Gesetze widersprochen hätte. Ferner ist zu bemerken, daß die Absorption der dünnen Flüssigkeitsschicht, durch die hindurch man beobachtet, fast ganz zu vernachlässigen ist; auf diesen Punkt, dessen Wichtigkeit ich erst ziemlich spät erkannte, werde ich weiter unten ausführlich zu sprechen kommen.

Es folgt nunmehr die Beschreibung der beiden, meines Wissens noch nicht beobachteten Fluorescenzerscheinungen.

#### Alkoholischer Auszug von St. Lucienholz.

Um Absorptionsstudien zu machen, hatte ich mir einen alkoholischen Extract von altem, trockenem St. Lucienholz (vulgo Polysander) bereitet, an dem ich, wenn er nicht zu concentrirt genommen wurde, eine deutliche blaugrüne Fluorescenz bemerkte; im concentrirten Sonnenlichte erschien dieselbe schmutzig hellgelb. Bei der Untersuchung im reinen Spektrum zeigte sich die Fluorescenzfarbe anfänglich gelb, weiterhin blaugrün. Die Fluorescenz beginnt schwach bei 48, wird von *D* an schnell stärker und erreicht in einer hellgelben Nüance ihr erstes Maximum bei 55 — 63. An dieses schließt sich ganz allmählig ein stark ausgeprägtes dunkles Minimum von 68 — 76. Hier bricht die gelbe Farbe schroff ab und macht für das ganze übrige Spectrum einem schmutzigen Blaugrün Platz. Das zweite Maximum liegt bei 80 — 90, ist fast so stark als das erste und endet in einem zweiten schwachen Maximum von 95 — 104. Dann folgt endlich ein drittes Maximum, viel schwächer als die beiden ersten, von 107 — 118, welches allmählich immer mehr verschwindet und ungefähr bis 185 reicht.

Das Absorptionsspectrum, dessen Linie in Fig. 2, Taf. III gezeichnet ist, zeigt bei ziemlich starker Verdünnung der Flüssigkeit sehr schwache Absorption für das äußerste Roth, starke für Blau und Violett; dazwischen erscheint

ein starker, dunkler Streif von 28 — 33, ein etwas schwächerer bei 41 bis 44. Diese beiden Streifen hängen demnach mit der Fluorescenz anscheinend nicht zusammen, gerade so, wie wir später beim Uranglase Aehnliches finden werden; dagegen könnte man in dem ersten von beiden den charakteristischen Streifen I des *Chlorophylls* vermuthen.

Das derivirte Spektrum (*Fluorescenzspektrum*) ist continuirlich bis auf einen äußerst schwachen Streif bei ungefähr 30 und reicht von 28 — 94. Das links von 30 liegende Roth verdankt seine Existenz entschieden dem ersten Absorptionsstreif und ich möchte es als Fluorescenz von *modificirtem Chlorophyll* ansprechen und ganz von dem übrigen Spektrum sondern. Um hierüber ins Klare zu kommen, projecirte ich ein lineares Spektrum auf die Flüssigkeit und beobachtete dasselbe durch ein Prisma, dessen brechende Kante dem schmalen Lichtstreif parallel gehalten wurde; ein Verfahren, wie es zuerst Stokes, nach ihm Pierre, Hagenbach und Andere mit Erfolg angewandt haben. Das Resultat war eine Erscheinung, wie sie in Fig. 3, Taf. III wiedergegeben ist. Das Spektrum erscheint in zwei Theile zerlegt, einen kleinen, schmutzig rothen und einen langgestreckten, blaugrünen. Es liegt also hier eine aus *zwei einzelnen zusammengesetzte* Fluorescenz vor und ich möchte die *prismatische Analyse des Linearspektrums* als die *einzige* Methode zur sicheren Erkennung einer solchen empfehlen. Dagegen hat eine *schwache Intermittenz* im derivirten Spektrum in Bezug hierauf wenig oder gar nichts zu bedeuten, wie auch Hagenbach<sup>1)</sup> dieß betont und wie das vorliegende Beispiel es wieder bestätigt.

Diazoresorufin<sup>2)</sup>).

Durch die Güte des Hrn. Prof. Liebermann erhielt ich eine fluorescirende Substanz, die mir derselbe als ein

1) Pogg. Ann. Bd. 146, S. 529.

2) Von Woselsky und später von Liebermann untersucht.

Derivat des *Resorcins* ( $C_6H_4O_2$ ) bezeichnete. Sie gab, in Wasser gelöst und mit ein wenig Ammoniak versetzt eine dunkelrothe Flüssigkeit von prachtvoll orangerother Fluorescenz, ähnlich derjenigen des Naphtalinroths.

Wenn man ein reines Spektrum auf die Oberfläche der Lösung projicirt, so beginnt die Fluorescenz bei 46 und erreicht schnell ihr erstes Maximum bei 53 — 59. Dann folgt ein schwaches Minimum von 62 — 65, welches das erste Maximum von dem gleich starken zweiten trennt; letzteres reicht von 67 — 76 und nach ihm nimmt die Intensität ab bis gegen *G*; sie hebt sich wieder etwas bis zu einem schwachen dritten Maximum bei 145 — 165 und erlischt allmählich im Ultraviolett. Das Ende liegt bei 210.

Die Absorptionsspektrallinie zeigt Fig. 4, Taf. III. Sie entspricht genau der Fluorescenz, indem sich in mäßig verdünnter Lösung ein sehr starker Streif bei 55 — 58, ein ganz schwacher bei *E* und eine mäßige Absorption des violetten Endes erkennen läßt.

Das Fluorescenzspektrum ist continuirlich und zeigt nur im Gelb eine grössere Intensität als in den übrigen Theilen; es beginnt schwach bei 30, wird deutlich bei 33, hat sein Maximum bei 45 und endet bei 56. Die prismatische Analyse des Linearspektrums giebt einfache Fluorescenz, indem *nur ein continuirlicher* Streif sichtbar wird.

Die oben beschriebene Methode, das derivirte Spektrum fluorescirender Substanzen mittelst des Apparates Fig. 1 zu bestimmen, erregt leicht die Besorgniss, es könnten von dem, durch die dünne Flüssigkeitsschicht im Diaphragma *E* hindurchgehenden Fluorescenzlicht einzelne Partien absorbirt werden und so falsche Resultate veranlassen. Wenn also die Flüssigkeit mehrere Absorptionstreifen zeigt, wie z. B. das Purpurin in Alaunlösung, so würden sich dieselben im Fluorescenzspektrum markiren. Durch

diese Betrachtung wurde ich veranlaßt, über die Gränzen der einfachen Fluoreszenzspektra vergleichende Versuche anzustellen und war überrascht zu finden, daß bei einer ganzen Reihe fluorescirender Substanzen die Absorption der Schicht keinen bemerkbaren Fehler veranlaßt, wenn man die letztere nicht zu concentrirt wählt; daß im Gegentheile das derivirte Spektrum nie Licht enthält, welches von der fluorescirenden Flüssigkeit bei mäßig dünner Schicht absorbirt werden kann.

Durch weitere Verfolgung dieser Versuche gelangte ich endlich zur Aufstellung des folgenden, bei allen, von mir untersuchten und bei der prismatischen Analyse einfach fluorescirenden Substanzen bewährten Gesetzes:

- 1) *Das Fluoreszenzspektrum einer Substanz kann nie Strahlen enthalten, die an Brechbarkeit oberhalb der Stelle liegen, an welcher in sehr verdünnter Lösung zuerst eine Spur von Absorption zu bemerken ist und welche ich das Absorptionsmaximum nennen will.*
- 2) *So lange das erregende Licht die Stelle des Absorptionsmaximums überschreitet, fällt die obere Gränze des derivirten Spectrums mit derselben zusammen; im anderen Falle folgt sie dem Stokes'schen Gesetze, d. h. sie fällt zusammen mit der oberen Gränze des erregenden Lichts.*

Zum Beweise dieses Gesetzes, dessen Richtigkeit ich, wie schon bemerkt, zunächst nur für alle einfach fluorescirenden Substanzen behaupte, ist es nöthig, erstens, die oberen Gränzen der derivirten Spektra möglichst genau zu bestimmen, zweitens die Stellen der Absorptionsspektra anzugeben, wo die Absorption ihr Maximum hat.

Die erste Bestimmung habe ich theils nach der schon beschriebenen Methode, die sehr lichtstarke derivirte Spectra giebt, theils nach der älteren von Stokes, gemacht bei folgenden Substanzen: *Fluorescein, Diazoresorufin, Purpurin in Alaun, Purpurin in Aether, ozonisirtes Brasilin, Safflor in Aether, Naphtalinroth, Kienrussextract in Terpen-*

tinöl  
nach  
über  
erw  
deut  
dere  
gabe  
Spek  
ist d  
eine  
zula

nach  
ich  
des  
Lich  
mittl  
einer  
Ver  
ten  
ders  
tion

Das  
Strei  
in se

— 50

1) v  
2) B  
a  
n  
u  
g  
4

*tinöl, Kienrussextract in Schwefelkohlenstoff, Uranglas*, nachdem ich mich durch die prismatische Analyse davon überzeugt hatte, daß sie sämmtlich einfach fluoresciren.

Die genannten Körper eignen sich besonders zu dem erwähnten Zwecke, weil ihr Absorptionsmaximum in dem deutlichsten, mittleren Theil des Spektrums liegt; bei anderen ist dasselbe nur *indirect* durch möglichst präcise Angabe des correspondirenden Maximums im fluorescirenden Spektrum zu bestimmen, weil es zu schwach ausgeprägt ist oder zu weit nach der brechbareren Seite liegt, um eine scharfe Beobachtung mit gewöhnlichen Apparaten zuzulassen; dieser Körper habe ich weiter unten erwähnt.

Die Bestimmung des Absorptionsmaximums geschah nach der, von Vierordt<sup>1)</sup> beschriebenen Methode, indem ich die zu untersuchenden Körper vor den unteren Theil des Doppelspaltes brachte, durch richtige Wahl der, vom Lichte durchdrungenen Schicht den stärksten Streif auf mittlere Dunkelheit reducirte und nun durch Ablendung einer Breite von je einem Bunsen'schen Scalentheile und Verengerung des oberen Spaltes die Extinctionscoefficienten über die ganze Breite des Streifs bestimmte; der größte derselben gab dann sehr genau die Stelle stärkster Absorption an<sup>2)</sup>. Die Resultate waren die folgenden:

**Fluoresceïn.** Das derivirte Spektrum geht von 28 — 86. Das Absorptionsspektrum zeigt nur einen sehr starken Streif, dessen Minimum bei 85,5 liegt; derselbe ist noch in sehr verdünnten Lösungen deutlich bemerkbar.

**Diazoresorufin.** Das derivirte Spektrum geht von 30 — 56. Es zeigen sich zwei Absorptionsstreifen; ein star-

1) Vierordt, Anw. der Spektralanalyse zur Photometrie, Tüb. 1873.

2) Beiläufig will ich hier bemerken, daß ich, um die constante Stellung des unteren Theiles des Doppelspalts zu reguliren, die Absorption von reinem, doppelt filtrirtem Wasser in dickeren Schichten untersuchte und dabei, als das Licht durch eine Wasserschicht von 2,5 Meter ging, einen schwachen, aber ganz deutlichen Absorptionsstreif bei 45,5 — 47,5 der Bunsen'schen Scale fand.

ker, dessen Minimum bei 56 liegt und ein sehr schwacher bei *E*, welcher in dünner Lösung verschwindet.

**Purpurin in Alcam.** Das derivirte Spektrum beginnt bei 27 und reicht, nur unterbrochen durch ein schwaches Minimum bei *D*, bis 65. Das Absorptionsspektrum der stark verdünnten Lösung zeigt drei Streifen; einen starken, dessen Minimum bei 65 liegt und zwei schwächere bei 80 und 98, welche bei noch stärkerer Verdünnung verschwinden. Der erste bleibt noch bei großer Verdünnung sichtbar.

**Purpurin in Aether.** Das derivirte Spektrum reicht von 30 — 73. Die Absorption giebt nur zwei Streifen: einen stärkeren, dessen Minimum bei 73,5 liegt und einen viel schwächeren bei *F*, der in stark verdünnter Lösung verschwindet.

**Ozonisirtes Brasilin.** Das derivirte Spektrum der wässrigen, durch Bleisuperoxyd ozonisirten Lösung des Brasilins geht von 30 — 66 und läßt keinen trennenden Streif erkennen. Das Absorptionsspektrum enthält einen breiten, sehr verwaschenen Streif, der bis zur stärksten Verdünnung sichtbar bleibt und dessen schwer zu bestimmendes Minimum bei 65 liegt.

**Safflor in Aether.** Das derivirte Spektrum reicht von 33 — 70 und zeigt dicht vor *D* besonders intensives Licht. Die Absorption ergiebt nur einen, ziemlich verwaschenen Streif, dessen Minimum bei 70,5 liegt.

**Naphtalinroth (Magdalaroth).** Das derivirte Spektrum geht von 29 — 57 und gränzt auf der brechbareren Seite etwas undeutlich ab. Das Absorptionsspektrum einer stark verdünnten Lösung zeigt zwei Streifen: einen stärkeren, bleibenden von 54 — 59, dessen Minimum, da er gegen das Gelb schärfer abgränzt, bei 56 liegt; einen weniger intensiven von 72 — 75, welcher in stärker verdünnten Lösungen nicht mehr sichtbar ist und aus dem ersten entspringt.

**Kienrussauszug in Terpentinöl.** Das derivirte Spektrum beginnt bei 37 und zeigt vier Minima bei ungefähr 50

70, (spekt  
Ende  
nach  
kaum  
folge  
82, (der  
dünn  
schen  
im A  
wasch  
K  
spekt  
Terpe  
das e  
wenig  
Das  
112  
die S  
sten  
dafür  
den  
streif  
zwise  
nen.  
Minir  
nicht  
U  
theile  
erste,  
deutli  
71,5.  
chend  
das I  
durch  
1) P  
Pog

70, 85 und 108; das Ende liegt bei 119. Im Absorptionsspektrum sind, außer der Absorption des brechbareren Endes vier Streifen zu bemerken, von denen der erste nach ungefähre Bestimmung bei einer Schicht von 200<sup>mm</sup> kaum sichtbar in der Mitte zwischen *D* und *E* liegt; dann folgen sehr deutlich (in dünnerer Schicht): der zweite bei 82, der dritte bei 95, der vierte bei 120. Der vierte ist der bei weitem stärkste von allen und bei stärkerer Verdünnung am längsten sichtbar. Sein Minimum liegt zwischen 119 und 120,5, ist also auf 120 anzunehmen, da er im Allgemeinen nach dem violetten Ende weniger verwaschen ist.

**Kienrussauszug in Schwefelkohlenstoff.** Das Fluoreszenzspektrum beginnt etwas früher, als bei dem Auszug in Terpentinöl, zeigt wie bei diesem, vier Minima, von denen das erste auch bei *D* liegt, während die übrigen nach der weniger brechbaren Seite des Spektrums verschoben sind. Das Ende ist ziemlich verschwommen und im Mittel auf 112 zu schätzen. In dem Absorptionsspektrum werden die Streifen I bis IV nur bei starker Schicht und im hellsten Sonnenlichte schwach sichtbar (zugleich ein Beweis dafür, wie viel leichter schwache Maxima im fluorescirenden Spektrum sichtbar sind, als schwache Absorptionsstreifen, welche mit ihnen correspondiren), indem die dazwischen liegenden helleren Stellen ziemlich dunkel erscheinen. Am stärksten tritt der Streif IV hervor, dessen Minimum bei 113 liegen mag und auf welchen noch eine nicht so starke Absorption des violetten Endes folgt.

**Uranglas.** Das derivirte Spektrum umfaßt die Scalentheile 35—85; es zeigt fünf Minima, von welchen das erste, kaum bemerkbare, bei 38 liegt. Dann folgt ein deutliches, zweites bei 47 und drei starke bei 54,5, 61, 71,5. Das Absorptionsspektrum habe ich etwas abweichend von den übrigen Beobachtungen<sup>1)</sup> gefunden. Wenn das Licht durch eine Schicht von 306<sup>mm</sup> des Glases hindurchging (ich benutzte eine sehr schöne, besonders starke

1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 4, S. 234 ff. und Bd. 146, S. 393 ff.

Platte von Steeg in Homburg), so zeigte sich folgende Erscheinung:

Streif I bei 35—36,5 (kaum bemerkbar)

Streif II bei 41—43 (deutlich sichtbar)

Streif III bei 49—51 (ziemlich dunkel);

weiterhin war das Spektrum bei 75 scharf abgeschnitten. Ging das Licht durch die Querdimension der Platte, eine Schicht von 51<sup>mm</sup>, so waren diese drei Streifen nicht mehr zu bemerken, dagegen

Streif IV (sonst I) bei 79—91 (sehr stark, verwaschen)

Streif V (sonst II) bei 100—106 (sehr stark),

und von 114 ab herrschte völlige Dunkelheit. Der Streif IV blieb bei dünneren Platten am längsten sichtbar, obgleich bei stärkeren V dunkler erscheint; sein Minimum lag bei 85.

Die Existenz der drei ersten Streifen ist in früheren Arbeiten meines Wissens nicht angegeben; sie sind aber den, bei mehreren Forschern erwähnten drei ersten Streifen des *salpetersauren Urans* durchaus entsprechend und haben mit der Fluoreszenz nichts zu thun.

Stellen wir nun die Resultate zusammen, so ergibt sich folgendes Schema:

	Maximum der Absorption.	Obere Gränze des Fluoreszenz- spektrums.
Fluoresceïn	85,5	86
Diazo-resorufin	56	56
Purpurin in Alaun	65	65
Purpurin in Aether	73,5	73
Ozonisirtes Brasilin	65	66
Safflor in Aether	70,5	70
Naphtalinroth	56	57
Kienrufs in Terpentinöl	119	120
Kienrufs in Schwefelkohlenstoff	112	118
Uranglas	85	85

Das angegebene Gesetz ist hierdurch mit grosser Genauigkeit für die zehn untersuchten Substanzen festgestellt. Ich will hinzusetzen, dass mir ganz besonders das Ver-

halten  
beide  
unser  
auf d  
tions  
der h  
Es v  
Fälle  
suchu  
matis  
Fluor  
nach  
ausge  
Zuden  
sten,  
const  
Dopp  
Bei  
ben s  
maxim  
unmö  
barere  
hat u  
orden  
Witte  
mit s  
beden  
lich  
Maxim  
ergiel  
Vergl  
mit d  
annäh  
man  
Anga  
fast g  
dem,

halten der beiden Lösungen des Purpurins, sowie der beiden Kienrußauszüge, und ihre Uebereinstimmung mit unserem Gesetze wichtig erscheint; es zeigt sich hierbei auf das Deutlichste, *dass einer Verschiebung des Absorptionsmaximums bei derselben Substanz eine gleich große der höchsten Brechbarkeit der Fluorescenzstrahlen entspricht.* Es wäre sehr wünschenswerth, noch mehrere solche Fälle zu haben; alle übrigen, die ich mit in die Untersuchung zu ziehen versuchte, zeigten aber bei der prismatischen Analyse des Linearspektrums zusammengesetzte Fluorescenz, oder die Absorptionsmaxima lagen zu sehr nach dem brechbaren Ende oder waren zu schwach ausgesprochen, um eine directe Beobachtung zu gestatten. Zudem scheint es mir am vortheilhaftesten und natürlichsten, womöglich nur Substanzen zu untersuchen, deren constante chemische Constitution die Möglichkeit einer Doppelfluorescenz mit Sicherheit ausschließt.

Bei Körpern, welche keinen Absorptionsstreifen zu haben scheinen, ist die *directe* Bestimmung des Absorptionsmaximums mit gewöhnlichen Mitteln sehr schwierig oder unmöglich, weil die Untersuchung sich auf den brechbareren, also dunkleren Theil des Spektrums auszudehnen hat und wegen der großen Schwäche der Streifen ausserordentlich lichtstarke Apparate voraussetzt. Ungünstige Witterung hat mich bis jetzt an directen Versuchen mit solchen Körpern verhindert. Wenn man indessen bedenkt, was sich allgemein bestätigt hat, dass nämlich einem jeden Absorptionsstreifen auch stets ein Maximum im fluorescirenden Spektrum entspricht, so ergibt sich leicht eine *indirecte* Methode: man kann durch *Vergleichung der Stelle des stärksten Fluorescenzmaximums mit der oberen Gränze des zugehörigen Fluorescenzspektrums* annähernd zutreffende Schlüsse ziehen. Daneben muß man aber auch berücksichtigen, dass diese Methode die Angabe der Maxima sehr erschwert, weil diese sich meist fast gleichmäßig über grosse Strecken ausdehnen; außerdem, dass die Gränze eines derivirten Spektrums desto

verwaschener und undeutlicher sein wird, je breiter sich das entsprechende Maximum im fluorescirenden Spektrum erstreckt; so, daß man nicht nur eine, sondern zwei neue Schwierigkeiten auf einmal zu überwinden hat.

Eine dem aufgestellten Gesetze entsprechende und, mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten der Methode, nicht zu rohe Uebereinstimmung zeigt sich denn auch bei der folgenden, den Arbeiten von Hagenbach<sup>1)</sup> entnommenen Zusammenstellung:

	Hauptmaximum im fluorescirenden Spektrum.	Ende des derivirten Spektrums.
Morinthonerdelösung	113	106
Amid der Terephthalsäure	150	167
Aesculin	150	135
Fraxin	128	140
Thiomelansäure $\left(\frac{E + H^1}{2}\right)$	116,5	117
Schwefelsaures Chinin	160	140
Sandelholzextract	120	113
Curcumatinctur	95	93
Guayaktinctur	138	150
Bichloranthracen	160	156
Malzzucker	120	146
Petroleum	149	(148 — $H_1$ )
Anthracen in Benzol	$H_1$	163
Diphenylamin	113	113

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Uebereinstimmung desto besser ist, je kleiner das entsprechende Maximum ausfällt, wie z. B. bei der Curcumatinctur. Indessen habe ich keine Angabe darüber gefunden, wie sich diese Substanzen bei der prismatischen Analyse verhalten und habe eigne Bestimmungen nur bei der Curcumatinctur, der Morinthonerdelösung, dem schwefelsauren Chinin, dem Sandelholzextract und dem Bichloranthracen (welches ich der Güte des Hrn. Prof. Liebermann verdanke) gemacht. Ich glaube aber, einfache Fluorescenz annehmen zu können, da die Fluorescenzspektre größere Intermissionen sämmtlich

1) Pogg. Ann. Bd. 146.

nicht z  
eines  
der ver  
Licht  
Gränze  
subject  
W  
rescire  
facher  
bis je  
Polysa  
Lakmu  
W  
die er  
chere  
schrei  
starke  
baren  
ihr Sp  
Spekt  
virte  
anch  
O  
bei 3  
erstes  
mum  
bis 6  
über,  
liegt  
schwe  
mit e  
resce  
sorpti  
sorpti  
Weit  
48—  
schwe  
sein

nicht zeigen. Es ist mir übrigens von Werth, die Resultate eines anderen, und so zuverlässigen Forschers mit einander verglichen zu haben, weil die Bestimmung der größten Lichtstärke eines fluorescirenden Maximums mit weiten Gränzen zu den Dingen gehört, die etwas stark der subjectiven freien Schätzung unterliegen.

Was nun endlich das Verhalten zusammengesetzt fluorescirender Substanzen gegenüber der, für die Körper einfacher Fluorescenz bewährten Regel betrifft, so habe ich bis jetzt nur drei von ihnen untersuchen können: den *Polysanderholzextract*, *Orseille in Aether* und *alkoholische Lakmustinctur*.

Wie aus den, oben zusammengestellten Angaben über die erste dieser drei Lösungen hervorgeht, ist die schwächere rothe Fluorescenz dem Streifen I (bei 30,5) zuzuschreiben; sie erstreckt sich in der That bis 30. Die starke blaugrüne Fluorescenz gehört dagegen dem brechbaren Theile des erregenden Lichtes an und muss daher ihr Spektrum bei der Stelle enden, wo im fluorescirenden Spektrum ihr stärkstes Maximum liegt, bei *F*. Das derivirte Spektrum hört zwar erst bei 94 auf; indessen ist auch hier die Uebereinstimmung deutlich bemerkbar.

*Orseille in Aether*. Das derivirte Spektrum beginnt bei 35 mit orangegelber Nüance und erreicht bei 52 ein erstes Maximum, auf welches bei 54 ein dunkles Minimum folgt. Dieses erstreckt sich ziemlich gleichbleibend bis 66 und geht in ein zweites, gelblich grünes Maximum über, welches von *b* an abnimmt; das Ende des Spektrums liegt bei 84. Außerdem zeigt sich zwischen *B* und *C* ein schwacher rother Streif, der aber dem, in der Lösung mit enthaltenen Chlorophyll angehört und mit der Fluorescenz der Orseillelösung nichts zu thun hat. Im Absorptionsspektrum fand ich, außer einer schwachen Absorption bei *C*, zwei deutliche Streifen; der erste, bei Weitem stärkere, geht in ziemlich verdünnter Lösung von 48—55 und hat sein Minimum bei 53; der zweite, verschwommenere erstreckt sich von 70 bis gegen *F* und hat sein Minimum bei 82. Die orangegelbe Fluorescenz ent-

spricht also hier deutlich dem ersten, die grünliche dem zweiten Streifen.

Die *alkoholische Lakmustinctur* zeigt die Doppelfluorescenz besonders schön und klar; sie giebt bei der prismatischen Analyse die in Fig. 5 dargestellte Erscheinung, die schon Pierre<sup>1)</sup> beschrieben hat, und zeigt zwei vollständig von einander getrennte Fluorescenzen, eine gelbe und eine grüne. Dabei sieht man an dem schiefen Ansätze beider Theile sehr schön die Richtigkeit des Stokes'schen Gesetzes. Das Fluorescenzspektrum beginnt bei 30, ist im ersten Theile gelb und reicht genau bis 52. Dann folgt ein, gegen das Gelb scharf abgegränzter, dunkler Streif, der allmählich bis gegen 60 an Dunkelheit abnimmt. Von hier an ist das Spektrum grün von Farbe und endet deutlich bei 78. Das Absorptionsspektrum zeigt bei dicker Schicht zwei deutliche, etwas verwaschene Streifen, deren erster sein Minimum bei 51,5 hat, während der zweite, schwächere bei 78 am dunkelsten ist; die brechbareren Strahlen werden nicht absorbiert. Wie leicht sichtbar, ist die Uebereinstimmung hier sehr deutlich, indem die gelbe Fluorescenz dem ersten, die grüne dem zweiten Streifen entspricht. Indessen sind noch mehr derartige Versuche anzustellen, ehe sich über das Verhalten der zusammengesetzt fluorescirenden Körper so zuverlässige, allgemein gültige Angaben machen lassen, wie über die einfach fluorescirenden. Daß die Doppelfluorescenz das aufgestellte Gesetz scharf und allgemein befolgt, glaube ich übrigens nicht, weil bei der Mischung zweier absorbirender Körper nach Melde<sup>2)</sup> stets eine *Verschiebung der Absorptionsstreifen* stattfindet, und bis jetzt über *Fluorescenz von Mischungen* noch wenig Angaben vorliegen, die glauben ließen, daß die derivirten Spektren derselben etwas anderes zeigten, als die einfachen vereinigt.<sup>3)</sup>

Uebrigens giebt es eine Substanz, die den neuesten

1) Wiener Berichte. 53. 2. S. 704, ff.

2) Pogg. Ann. Bd. 124, S. 91.

3) Pogg. Ann. Bd. 146, S. 81.

Unter  
den n  
das C  
vielf  
Grad  
sultat  
bis je  
Geset  
mum  
trum  
phyll  
rende  
eine  
abge  
Frag  
rivirt  
Fluor  
aller  
stark  
dem  
hier  
entsc  
dass  
des  
schw  
Im V  
  
(  
rigen  
ich  
1)  
  
2)

1) 1  
3) 1

Untersuchungen gemäß als eine Mischung angesehen werden muß und eine deutliche Abweichung erkennen läßt: *das Chlorophyll*<sup>1)</sup>. Nachdem ich mich bemüht habe, durch vielfache Beobachtungen an frischen und in verschiedenem Grade modificirten Lösungen, ein wünschenswerthes Resultat zu bekommen, muß ich doch constatiren, daß ich bis jetzt keine Spur einer Uebereinstimmung mit unserem Gesetze habe finden können; denn das Absorptionsmaximum liegt deutlich bei 32, während das derivirte Spektrum sich bis 38,5 erstreckt. Da man indessen im Chlorophyll einen gelben, die brechbaren Strahlen stark absorbirenden Körper ohne Fluorescenz gefunden hat<sup>2)</sup>, so ist eine Verschiebung des Streifens I immerhin denkbar, ganz abgesehen von der sehr zweifelhaften Beantwortung der Frage, ob man überhaupt den schwächeren Theil des derivirten Spektrums (von 33—38) nicht als *besondere Fluorescenz* auffassen soll; in diesem Falle hätte man allerdings eine Uebereinstimmung der oberen Gränze des starken Streifens (28—32,5) im derivirten Spektrum mit dem Absorptionsmaximum (32). Jedenfalls möchte ich hier hervorheben, *daß die Fluorescenz des Chlorophylls entschieden keine einfache sein kann*, schon aus dem Grunde, dass beim modificirten Blattgrün der helle Streif (28—32,5) des derivirten Spektrums unverändert bleibt, während der schwächere (33—38) weit matter und schmäler erscheint. Im Uebrigen ist die Frage als eine offene zu betrachten.

Ohne für jetzt eine theoretische Erklärung der im Vorigen angegebenen Thatsachen versuchen zu wollen, gebe ich im Folgenden kurz die allgemeinen Resultate:

- 1) Für jede fluorescirende Substanz giebt es nur bestimmte erregende Strahlen (*nach Pierre sollen alle Strahlen erregend wirken*).
- 2) Die Farbe des Fluorescenzlichtes hängt von dem einfallenden Lichte ab, und folgt dem Stokes'schen

1) Pogg. Ann. Bd. 141, S. 245.

2) Pogg. Ann. Bd. 143, S. 231 u. 585 und Pringsheim, Jahrb. VII.

Gesetz (nach *Pierre und Lommel* ist die *Fluoreszenzfarbe* gleichartig):

- 3) Die brechbarsten Strahlen des durch Sonnenlicht erregten Fluoreszenzlichtes entsprechen der Stelle des Absorptionsmaximums, wenn die Fluoreszenz durch die prismatische Analyse des Linearspektrums als einfach nachgewiesen ist (nach *Pierre* entsprechen sie der Stelle im fluorescirenden Spektrum, bei welcher die Fluoreszenz beginnt).

Zugleich kann ich es nicht unterlassen, Hrn. Prof. Paalzow, dem ich die Anregung zu dem Studium der Absorptionerscheinungen verdanke, an dieser Stelle meinen innigsten Dank für dieselbe auszusprechen.

Berlin, im September 1874.

## VII. Ueber die Ausdehnung des Quecksilbers nach den Versuchen des Hrn. Regnault; von A. Wüllner.

Schon vor mehreren Jahren hat Herr Recknagel darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, daß man aus der Vergleichung der Luft- und Quecksilberthermometer zu dem Schlusse gelange, daß die von Hrn. Regnault gegebene Gleichung für die Ausdehnung des Quecksilbers nicht genau sein könne, es müsse vielmehr dieser Gleichung noch mindestens ein Glied mit der dritten Potenz der Temperatur hinzugefügt werden. Hr. Recknagel stellte dann eine Tabelle der Ausdehnung des Quecksilbers auf, mit welcher die Versuche des Hrn. Regnault besser in Uebereinstimmung seien, als mit dessen eigener Tabelle.

Hr. Bosscha hat dann vor Kurzem aus den Versuchen des Hrn. Regnault eine neue Gleichung für die

1) Recknagel. Diese Ann. Bd. CXXII.

Ausde  
halb v  
als d  
des I  
nicht  
Zu  
peratu  
an, w  
der k  
Luftth  
hat.  
therm  
Boss  
meter  
gegeb  
Queck  
duirt  
Z  
Form  
theor  
Gleich

er ni  
einer  
theil  
Temp  
Anna  
vertr  
Luft  
dieje  
Luft  
welch  
ausd  
Volu  
nung

1) B  
2) B

Ausdehnung des Quecksilbers berechnet<sup>1)</sup>, welche innerhalb weiter Gränzen die Versuche viel besser wiedergiebt als die Gleichung des Hrn. Regnault. Die Gleichung des Hrn. Bosscha kann indess aus mehreren Gründen nicht befriedigen.

Zunächst nämlich bringt Hr. Bosscha an den Temperaturangaben des Hrn. Regnault einige Correcturen an, weil Hr. Regnault zur Bestimmung der Temperatur der kalten Quecksilbersäule und des Nullpunktes seiner Luftthermometer sich des Quecksilberthermometers bedient hat. Da auch in niederen Temperaturen das Quecksilberthermometer und Luftthermometer differiren, glaubte Hr. Bosscha die betreffenden Angaben auf das Luftthermometer reduciren zu müssen. Nach der von Hrn. Regnault gegebenen ausdrücklichen Erklärung<sup>2)</sup>, dass alle seine Quecksilberthermometer nach dem Luftthermometer graduirt seien, scheint mir diese Correction aber nicht zulässig.

Zweitens beruht die von Hrn. Bosscha gewählte Form der Gleichung auf, wie mir scheint, unzulässigen theoretischen Voraussetzungen. Hr. Bosscha wählt die Gleichung

$$V_t = V_0 \cdot e^{at},$$

er nimmt also an, daß ein Volumen Quecksilber bei irgend einer Temperatur genommen, stets um denselben Bruchtheil seines Volumens sich ausdehne, wenn es von dieser Temperatur an um einen Grad erwärmt werde. Diese Annahme scheint mir mit unserm Temperaturmaafse nicht verträglich zu seyn. Messen wir die Temperatur mit dem Luftthermometer, so nennen wir jene Temperaturerhöhung diejenige eines Grades, welche ein gegebenes Volumen Luft bei constantem Drucke um 0,00367 des Volumens, welche diese Luftmenge bei der Temperatur 0° einnimmt, ausdehnen würde, oder welche bei constant erhaltenem Volumen die Spannung des Gases um 0,00367 der Spannung bei der Temperatur 0° erhöhen würde. Enthält

1) Bosscha. Diese Ann. Erg. V.

2) Regnault. Comptes rendus LXIX. 1869.

also das Luftthermometer bei  $0^{\circ}$  gerade ein Liter, so zeigt dasselbe jedesmal die Temperaturerhöhung von einem Grad an, wenn bei constantem Drucke das Luftvolumen um 0,00367 Liter zugenommen hat. Gleiche Temperaturzunahmen entsprechen also genau gleichen Volumzunahmen der gegebenen Luftmenge, oder die Differenzen der Volumina der gegebenen Luftmenge sind für gleiche Temperaturdifferenzen dieselben.<sup>1)</sup> Deshalb ist es auch nicht, wie Hr. Bosscha meint, eine Hypothese, daß die Ausdehnung der Gase der Temperatur proportional sey, sondern die Ausdehnung der Gase ist einfach deshalb für jeden Grad der Temperaturerhöhung dieselbe, weil wir diese Ausdehnung als Maass der Temperatur nehmen. Erst die mechanische Wärmetheorie hat diesem Temperaturmaasse eine theoretische Bedeutung verliehen, indem sie zeigt, daß gleicher Temperaturzunahme eine gleiche Vermehrung der lebendigen Kraft der Molecularbewegung der Gase entspricht. Aber auch in diesem theoretischen Sinne bedeutet gleiche Temperaturzunahme eine gleiche Vermehrung der lebendigen Kraft, nicht Zunahme um den gleichen Bruchtheil der bei irgend einer Temperatur vorhandenen lebendigen Kraft. Mit dieser Bedeutung des Temperaturmaasses, welches die Temperatur durch arithmetisch gleiche Aenderungen des Volums der thermometrischen Substanz misst, ist die Annahme wohl kaum vereinbar, daß bei andern Körpern die gleichen Temperaturänderungen entsprechenden Volumänderungen geometrisch gleich

- 1) Ich hebe diese Definition der Temperatur hier stärker hervor, als es vielleicht nothwendig erscheint, da in der letzten Zeit mehrfach eine unrichtige Auffassung der Definition der Temperatur zu Mißverständnissen geführt hat; man sehe z. B. die Bemerkungen des Hrn. Koppe über den absoluten Nullpunkt der Temperatur im 151. Band dieser Annalen, ferner die Bemerkungen des Hrn. L. Matthiessen in der Zeitschrift für Mathematik und Physik, Bd. 18, über die Ausdehnung des Quecksilbers. Auf derselben Unklarheit beruht es, wenn Hr. Amagat (Comptes rendus T. LXXIII.) den Ausdehnungscoefficient der Luft in dem Sinne als constant ansieht, daß er glaubt, ein Liter Luft bei irgend einer Temperatur genommen, dehne sich bei Steigerung der Temperatur um  $1^{\circ}$  um 0,00367 Liter aus.

seyen  
entsp  
theil

Z  
nahm  
allen  
für d  
die F  
Reg  
Hr. l  
280°  
Hr.  
den  
selbs  
stim  
Alle  
neten  
Diffe  
absie  
die C

in ei  
sich  
Glie  
Einf  
mit  
Reib  
daß

Aus  
desb  
lehr  
silbe  
nen.  
gen  
sieh  
welc

seyen, das heisst, dass die gleichen Temperaturänderungen entsprechenden Volumänderungen immer derselbe Bruchtheil des Volums bei der Ausgangstemperatur seyen.

Zum mindesten ist dies eine durchaus willkürliche Annahme, welche für die sämtlichen übrigen Flüssigkeiten allen vorliegenden Versuchen nach nicht gilt, und die man für das Quecksilber nur zulassen könnte, wenn in der That die Formel des Hrn. Bosscha die Versuche des Hrn. Regnault vollständig wiedergäbe. Das ist indess, wie Hr. Bosscha selbst bemerkt, nur bei Temperaturen unter 280° der Fall, oder genauer bis zur Temperatur 257°. Hr. Bosscha glaubt allerdings, dass die Versuche bei den hohen Temperaturen nicht so sicher seyen. Aber selbst dies zugegeben, liegt der Grund der Nichtübereinstimmung doch in der Gleichung des Hrn. Bosscha. Alle nach derselben für die hohen Temperaturen berechneten Werthe sind nämlich zu klein und zwar wächst die Differenz, wenn man von dem Versuch Nr. 35 der IV. Reihe absieht, mit steigender Temperatur. Entwickelt man nun die Gleichung des Hrn. Bosscha

$$V_t = V_0 \cdot e^{0,00018077t}$$

in eine Reihe noch steigenden Potenzen von  $t$ , so findet sich der Coefficient von  $t^3$  schon so klein, dass dieses Glied bis zu Temperaturen von 300° von kaum merklichem Einfluss ist. In soweit ist also die Formel gleichbedeutend mit einer bis zu den Quadraten von  $t$  fortschreitenden Reihe, von der schon Hr. Recknagel nachgewiesen hat, dass sie nicht ausreichend ist.

Bei der Wichtigkeit, welche die genaue Kenntniss der Ausdehnung des Quecksilbers für uns hat, sah ich mich deshalb veranlasst, für die neue Auflage meiner Wärmelehre eine neue Formel für die Ausdehnung des Quecksilbers aus den Versuchen des Hrn. Regnault zu berechnen. Da man indess in Lehrbüchern derartige Rechnungen nicht zu erwarten pflegt, und deshalb meist übersieht, so möge es mir gestattet seyn, die neue Formel, welche die sämtlichen Versuche des Hrn. Regnault

mit einer merkwürdigen Genauigkeit wiedergiebt, auch hier mitzutheilen.

Die Beobachtungen des Hrn. Regnault sind bekanntlich so geführt, daß er die Höhe  $H_1$  einer Quecksilbersäule von der Temperatur  $T$  bestimmt, welche einer Quecksilbersäule von der Temperatur  $\vartheta$  und der Höhe  $H$  sowie einer kleinen Quecksilbersäule von der Temperatur  $t$  das Gleichgewicht hält. Die Temperatur  $t$  ist nur wenig von  $\vartheta$  verschieden. Ist  $D$  die Dichtigkeit des Quecksilbers bei  $0^\circ$ , so führt die Beobachtung unmittelbar zu der Gleichung

$$H_1 \cdot \frac{D}{1 + \alpha T} = H \frac{D}{1 + \alpha \vartheta} + h \frac{D}{1 + \alpha t}$$

Hr. Regnault löst dann die Gleichung nach  $1 + \alpha \cdot T$  auf und setzt zunächst auf der anderen Seite der Gleichung für  $\alpha$  den Dulong'schen Werth; der sich so bei der ersten Berechnung ergebende Werth von  $\alpha$  wird dann nochmals aus der rechten Seite eingesetzt und die vorige Rechnung wiederholt usw.

Hr. Bosscha hat dagegen mit Recht darauf aufmerksam gemacht, daß man viel richtiger die Gleichung auf die Form bringe

$$\frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha \vartheta} = \frac{H_1}{H + h \frac{1 + \alpha \vartheta}{1 + \alpha t}} = A$$

Da  $\vartheta$  und  $t$  sehr nahe beisammen liegen und  $h$  gegen  $H$  nur sehr klein ist, so genügt es auf der rechten Seite für  $\alpha$  den Dulong'schen Werth einzusetzen, und dann liefert jeder Versuch einen Werth von  $A$ . Nimmt man nun an, daß  $\alpha$  von der Form ist

$$\alpha = a + bt + ct^2,$$

so liefert jeder Versuch die Gleichung

$$\frac{1 + aT + bT^2 + cT^3}{1 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3} = A$$

$$a(T - A\vartheta) + b(T^2 - A\vartheta^2) + c(T^3 - A\vartheta^3) = A - 1.$$

Diese Form habe ich zur Rechnung angewandt, und dabei die von Hrn. Bosscha berechneten in seiner zweiten Tabelle mitgetheilten Werthe von  $A$  benutzt. Als

Temperaturen  $T$  und  $\vartheta$  sind natürlich die direct von Hrn. Regnault angegebenen Werthe eingesetzt. Die mit Benutzung sämtlicher, von Hrn. Bosscha in 35 Beobachtungen zusammengezogenen Messungen des Hrn. Regnault nach der Methode der kleinsten Quadrate gefundenen Werthe von  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind folgende:

$$\log a = 0,2580814 - 4 \dots a = 0,000181163.$$

$$\log b = 0,0627391 - 8 \dots b = 0,000000011554.$$

$$\log c = 0,3260852 - 11 \dots c = 0,00000000021187.$$

Die nachfolgende Tabelle liefert eine Vergleichung der Rechnung mit der Beobachtung, wie sie auch Hr. Bosscha in seiner zweiten Tabelle gegeben hat. Die Tabelle ist nach steigenden Temperaturen geordnet. Die erste Columne giebt die von Hrn. Bosscha den Beobachtungen gegebene Nummer nebst der Angabe, welcher der 4 Reihen des Hrn. Regnault die Beobachtung angehört, die zweite die Temperaturen  $T$ , die dritte die Temperaturen  $\vartheta$ , die vierte die von Hrn. Bosscha aus den Beobachtungen berechneten Werthe von  $A$ , die fünfte die nach meiner, die sechste die nach der Formel des Hrn. Regnault, die siebente die nach der Formel des Hrn. Bosscha berechneten Werthe von  $A$ . Die folgenden 3 Columnen zeigen die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung unter  $D_1$  nach meiner, unter  $D_2$  nach Hrn. Regnault's, unter  $D_3$  nach Hrn. Bosscha's Formel. Die Vergleichung der Rubriken  $D_1$  und  $D_2$  zeigt, daß die neue Gleichung die beobachteten Werthe in ihrem ganzen Verlaufe besser wiedergiebt als die Gleichung des Hrn. Regnault, während die Vergleichung der Werthe  $D_1$  und  $D_3$  zeigt, daß die neue Gleichung der Bosscha'schen vorzugsweise in den Temperaturen über  $250^\circ$  überlegen ist, in denen die neue Gleichung die Beobachtungen ebenso vollkommen wiedergiebt wie in den niedrigen Temperaturen. In den Temperaturen unter  $250^\circ$  giebt die neue Formel die Beobachtungen ebenso gut wieder wie die Bosscha'sche.

Der mittlere Ausdehnungscoefficient von  $0^\circ$  bis  $100^\circ$  wird hiernach nicht unbeträchtlich größer als nach der

Gleichung des Hrn. Regnault, er wird 0,00018253 anstatt 0,00018153; besonders aber wird hier- nach der Ausdehnungscoefficient in niederen Temperaturen größer; während Hr. Regnault für den Ausdehnungscoefficienten zwischen 0° und 30° den Werth 0,00017976 giebt, wird er nach dieser Gleichung 0,00018153, also etwa 1 Procent größer.

Tabelle der Ausdehnung des Quecksilbers

nach den Versuchen des Hrn. Regnault.

No. des Vers.	T	$\phi$	A beobacht.	A neue Formel.	A Regn. Formel.	A Bossch. Formel.	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>
22 IV.	24,07	10,37	1,002461	1,002418	1,002395	1,002428	+ 0,000043	+ 0,000067	+ 0,000033
23 IV.	64,19	10,60	9769	9742	9677	9751	27	92	18
5 II.	68,13	17,60	9208	9212	9153	9220	4	55	13
1 I.	75,18	17,96	10405	10401	10338	10406	4	67	1
24 IV.	77,42	10,63	12203	12155	12075	12167	48	128	36
25 IV.	80,19	10,32	12642	12630	12546	12639	12	96	3
6 II.	85,98	17,65	12381	12435	12369	12438	54	12	57
2 I.	90,22	18,08	13062	13142	13071	13146	80	9	82
3 I.	100,52	18,14	14942	15009	14937	15014	67	5	72
26 IV.	121,46	10,55	20298	20341	20174	20375	57	124	23
27 IV.	122,74	10,72	20458	20466	20383	20480	8	75	22
7 II.	123,46	17,79	19260	19327	19220	19299	67	40	39
11 III.	124,06	19,33	19074	19120	19047	19137	46	27	53
28 IV.	127,72	10,88	21401	21366	21278	21382	35	123	19
29 IV.	128,60	10,83	21575	21530	21439	21543	45	136	32
4 I.	132,14	18,01	20814	20856	20781	20861	42	33	47
12 III.	138,76	19,38	21834	21822	21757	21830	12	77	4
13 III.	140,12	19,54	22046	22047	21977	22053	1	69	7

No.  
des Vers.

T

 $\phi$ A  
beobacht.A neue  
Formel.A Regn.  
Formel.A  
Bossch.  
Formel.D<sub>1</sub>D<sub>2</sub>D<sub>3</sub>

No. des Vers.	T	$\phi$	A beobacht.	A neue Formel.	A Regn. Formel.	A Hessch. Formel.	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>
30 IV.	146,90	10,99	24917	24889	24801	24901	+	116	16
8 II.	147,18	17,95	23575	23622	23600	23655	-	25	80
14 III.	159,25	19,77	25520	25551	25487	25558	-	33	38
9 II.	166,33	18,14	27118	27170	27134	27170	-	14	52
15 III.	169,16	19,20	27481	27501	27438	27499	-	43	18
31 IV.	176,91	10,97	30379	30350	30274	30350	+	105	29
32 IV.	179,64	11,10	30971	30970	30894	30950	+	77	21
10 II.	198,79	18,28	33104	33211	33160	33190	-	54	86
33 IV.	205,07	10,99	35774	35767	35695	35740	+	79	34
16 III.	205,57	19,23	34363	34308	34262	34283	+	100	79
17 III.	223,32	18,59	37672	37752	37714	37710	-	42	28
34 IV.	241,63	11,25	42634	42623	42642	42665	-	8	69
18 III.	257,87	18,71	44230	44305	44276	44210	+	46	20
35 IV.	281,01	11,36	50213	50166	50098	49992	+	115	221
19 III.	287,45	18,86	49919	49943	49917	49785	+	2	134
20 III.	289,41	18,87	50298	50311	50295	50154	+	3	144
21 III.	299,19	18,88	52199	52199	52178	52013	-	21	186

VIII. Ueber die Abhängigkeit des Brechungsquotienten der Luft von der Temperatur;  
von Victor v. Lang.

(Aus den Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 69, Abth. II. (1874) mitgetheilt vom gen. Verf.)

Die berühmten Versuche von Biot und Arago<sup>1)</sup> zur Ermittlung des Brechungsquotienten der Luft gegen den leeren Raum waren bei Temperaturen zwischen  $-1,5$  und  $-12,0^{\circ}$  C. angestellt. Bald darauf wiederholte Biot<sup>2)</sup> allein diese Versuche bei einer Temperatur von ungefähr  $25^{\circ}$  C. Derselbe folgert aus den vorliegenden Beobachtungen, daß der Satz von der Constanz des Brechungsvermögens auch für den Fall gelte, wo die Temperatur der Luft sich ändert: hiernach müßte der Brechungsquotient der atmosphärischen Luft von der Form

$$n = 1,0002945 - 0,000001081 t \quad \dots \quad (I)$$

seyn, Fizeau<sup>3)</sup> gab später eine Tabelle des Brechungsquotienten der Luft zwischen  $0$  und  $75^{\circ}$ , von der er sagt, daß sie aus den Angaben von Biot und Arago berechnet worden sey. Diese Zahlen schreiten aber, wie leicht ersichtlich, nach der Reihe

$$n = 1,0002945 - 0,000001057 t + 0,00000000289 t^2 \quad (II)$$

fort und widersprechen wegen des letzten Gliedes natürlich dem Satze von der Constanz des Brechungsvermögens. Wie Fizeau diese Berechnung ausgeführt hat, ist mir unbekannt geblieben. Ich habe wohl auch versucht, die Beobachtungen von Biot und Arago zu berechnen, habe aber ziemlich abweichende Resultate erhalten. Das Verfahren, das ich hierbei einschlug, war folgendes. Die von Biot und Arago mit Hülfe des Satzes von der Constanz des Brechungsvermögens auf  $0^{\circ}$  reducirten Beobachtungen

1) Mém. de la classe des sciences mathém. et phys. de l'Inst. nat. premier sem. 1806 (t. VII, 1) pag. 301. Paris 1806.

2) Ib. second sem. 1807, pag. 39. Paris 1808.

3) Ann. de chim. et de phys. sér. 4, t. II, pag. 158. Paris 1864.

wurden wieder auf die ursprüngliche Temperatur gebracht, wobei der von jenen Forschern angewandte Ausdehnungscoefficient der Luft (0,00375) benutzt wurde. Wendet man dann zur Berechnung der Constanten die Methode der kleinsten Quadrate an, so geben die sieben gemeinschaftlich angestellten Beobachtungen

$$n = 1,0002947 - 0,000001224 t + 0,00000000967 t^2 \text{ (III).}$$

Verbindet man mit diesen Beobachtungen aber auch noch das von Biot bei 25° C. gefundene Resultat, indem man demselben das Gewicht 3 ertheilt, da es aus zehn Beobachtungen abgeleitet ist, so wird jetzt

$n = 1,0002947 - 0,000001141 t + 0,00000000064 t^2 \text{ (IV),}$   
in welcher Formel das letzte Glied schon fast verschwindend klein geworden ist. Ich will nun gerne zugeben, daß vielleicht eine Berechnung, die auf die ursprünglichen Beobachtungsdaten Biot's und Arago's zurückgeht, zu etwas anderen Resultaten führen mag. Jedenfalls schien mir aber so viel klar zu seyn, daß keine der angeführten Formeln hinreichende Garantien ihrer Genauigkeit bietet, um auch nur Correctionen damit sicher berechnen zu können, die fast bei jedem optischen Versuche, der bei höherer Temperatur unternommen wird, ins Spiel kommen. Ich habe daher geglaubt, daß es nicht ohne Interesse seyn dürfte, neue Versuche über die Abhängigkeit des Brechungsquotienten der atmosphärischen Luft von der Temperatur anzustellen. Nachdem ich diese Versuche schon abgeschlossen hatte, wurde ich mit der kurz zuvor erschienenen Note Mascart's<sup>1)</sup> bekannt, worin er die Resultate einer Untersuchung mittheilt, die er unternommen, um den Satz von der Constanz des Brechungsvermögens der Gase nach Druck und Temperatur zu prüfen. Für atmosphärische Luft ergibt sich aus seinen Angaben

$$n = 1,0002923 - 0,000001321 t \text{ (V).}$$

Mascart wandte eine Interferenz-Methode an, wobei die Temperaturunterschiede seiner Beobachtungen 40° be-

1) Comptes rend. de l'acad. des sciences. t. LXXVIII, pag. 617. Paris 1874.

trugen; eine weitere Kritik der Formel (IV) muß aber bis dahin verschoben werden, wo Mascart auch die Daten seiner Beobachtungen mittheilt.

#### Beschreibung des Apparates.

Die von mir gewählte Methode ist, wie ich glaube, neu und dürfte gerade für die Untersuchung der Gase Vortheile bieten. Ein großer Spectralapparat wurde nämlich mit einem zweiten Beobachtungsfernrohre versehen, auf den Prismentisch des Apparates aber eine Erhitzungsvorrichtung gestellt ganz ähnlich der von Director Stefan<sup>1)</sup> beschrieben; nur war dieselbe an einer Messingplatte befestigt, die auf drei Stellschrauben ruhte. Die Dimensionen des angewandten Apparates ergeben sich aus Fig. 6 Taf. III, welche eine Ansicht von oben, und aus Fig. 7, welche eine solche von vorn darstellt. Die durch Glasplatten ( $p, q$ ) geschlossenen Seiten der Erhitzungsvorrichtung stehen senkrecht auf der Axe des Collimators: in letzterem aber wurde statt der Spalte ein Fadenkreuz eingesetzt und dasselbe durch eine Gasflamme beleuchtet.

Das Innere der Erhitzungsvorrichtung enthält ein kleines Glasprisma von ungefähr  $60^\circ$  in einer solchen Lage, daß die Halbirungslinie dieses Winkels in die Verlängerung des Collimators fällt. Das Prisma ist durch einen Bügel mit einer Schraube an einer kleinen Messingplatte festgehalten, letztere aber wieder mit drei Stellschrauben versehen. Die von den beiden Prismenflächen entworfenen Bilder des Collimatkreuzes wurden durch die vordere Glasplatte ( $p$ ) hindurch mit Hülfe der zwei Fernrohre ( $x, y$ ) beobachtet. Die Fadenkreuze dieser Fernrohre können durch Mikrometerschrauben bewegt werden und gestatten so die Verschiebung der reflectirten Bilder zu messen, sobald durch eine Temperaturverschiedenheit zwischen dem Inneren der Erhitzungsvorrichtung und der

<sup>1)</sup> Sitzber. der Akad. d. Wiss., math.-naturw. Cl. Bd. LXIII (2) S. 223. Wien 1871.

äußeren Luft eine Brechung der Lichtstrahlen an der vorderen Glasplatte stattfindet.

Die Brennweite der Objectivlinse des Fernrohres  $x$  beträgt beiläufig 45 Ctm., für das Fernrohr  $y$  nur 35 Ctm.; letzteres Fernrohr hatte jedoch ein stärkeres Ocular, so daß die Vergrößerung desselben noch die des ersteren Fernrohres übertrifft. An beiden Mikrometerschrauben ist der Umfang in 100 Theile getheilt.

Zur Bestimmung der Temperaturdifferenz wurden zwei Thermometer verwendet, von denen das eine ( $t$ ) mit seiner Kugel durch eine Oeffnung der Erhitzungsvorrichtung von oben in das Innere derselben hineinragte. Das andere Thermometer ( $t'$ ) hing mit seiner Kugel im Niveau der beiden Beobachtungsfernrohre zwischen denselben in einer Entfernung vom Centrum des Apparates, die ungefähr der Mitte der Fernrohre entsprach.

Um aber die Erhitzungsvorrichtung auf verschiedene Temperaturen zu bringen, wurde mit Hülfe der Zuleitungsröhre ( $r$ ) und der Ableitungsröhre ( $s$ ) Wasser von constanter höherer Temperatur hindurch geleitet. Wendet man nur größere Wassermengen an, so kann man auf diese Weise die Temperatur der Erhitzungsvorrichtung sehr gut constant erhalten. Da es aber Schwierigkeiten bietet, größere Wassermengen im Zimmer auf Temperaturen nahe dem Siedepunkte zu bringen, so kann man so hohe Temperaturen allerdings nicht leicht auf die angegebene Weise erzielen. Dies gelingt aber bekanntlich leicht durch Hindurchleiten von Wasserdampf. Nur hat man es mit letzterem nicht so in seiner Gewalt, den Apparat langsam zu erwärmen, und es ist daher, wenn man die anfängliche Stellung des Apparates möglichst bewahren will, zweckmäßig, vor dem Durchleiten von Wasserdampf den Apparat zuerst durch warmes Wasser auf eine höhere Temperatur zu bringen. Es wurde dies jedoch bei den nachfolgenden Beobachtungen öfters absichtlich unterlassen, um hierdurch dem Prisma eine kleine Drehung zu erthei-

len und so an verschiedenen Stellen der Mikrometerschrauben beobachten zu können.

Das Hindurchleiten von Wasser wurde auch benutzt, um die Temperatur der Erhitzungsvorrichtung unter die der Umgebung zu bringen, das Wasser wurde dabei durch schmelzendes Eis auf  $0^{\circ}$  erhalten. Auch hier war zur Erzielung einer constanten Temperatur nothwendig, das Wasser in nicht zu kleinen Mengen durchzuleiten.

Sämmtliche Metalltheile um die Erhitzungsvorrichtung herum waren mit Tüchern belegt und vor die vordere Glasplatte noch ein Papierschirm mit zwei entsprechenden Oeffnungen gehängt, um die Wärmeausstrahlung und dadurch auch Luftströmungen möglichst zu verhindern. In der That zeigten nach dieser Anordnung die reflectirten Bilder in den beiden Fernrohren keine Schwankungen mehr. Auch das äußere Thermometer  $t'$ , dessen Kugel freilich durch ein Stück Papier vor directer Bestrahlung geschützt war, wurde durch die Erhitzungsvorrichtung kaum beeinflusst, und wenn das Thermometer während solcher Beobachtungen stieg, so war daran nur die Nähe des Beobachters und der Umstand Schuld, daß durch die Erwärmung der nöthigen Wassermenge auch die Temperatur des Beobachtungslocales stieg. Natürlich waren aber noch genügend durchsichtige und undurchsichtige Schirme angebracht, um den Apparat sowohl vor den Strahlen der früher erwähnten Gasflamme als auch denen des zur Erhitzung des Wassers dienenden Gasheerdes zu schützen.

Was die beiden Glasplatten betrifft, die zum Verschlusse der Erhitzungsvorrichtung dienten, so wurde hinten ein gutes Stück Spiegelglas ungefähr  $5,7^{\text{mm}}$  dick verwendet. Hier war keine besondere Vorsicht geboten, da diese Platte von den Lichtstrahlen unter senkrechter Incidenz durchlaufen wird. Etwas anderes ist es aber mit der vorderen Glasplatte, an der die Brechung stattfindet. Abgesehen davon, daß dieselbe vollkommen eben seyn muß, soll sie auch möglichst dünn seyn. Versuche mit dickeren Gläsern zeigten nämlich bald, daß dieselben bei hö-

herer Temperatur wie Concavlin sen wirken, indem offenbar der Rand der Glasplatten durch die Erhitzungsvorrichtung mehr erwärmt wird, als die Mitte. Ich habe mir daher bei H. Steinheil eine quadratische planparallele Glasplatte von nur einer Linie ( $2,1^{\text{mm}}$ ) Dicke und  $6,7^{\text{mm}}$  Seitenlänge bestellt: eine Aufgabe, die trotz ihrer evidenten Schwierigkeit von H. Steinheil mit großer Präcision gelöst wurde. Um aber eine möglichst gleichförmige Erwärmung der Glasplatte zu sichern, wurde noch zwischen dieselbe und den Erhitzungsapparat eine dünne Messingplatte eingeschaltet, aus welcher nur zwei kleine Oeffnungen für die zwei reflectirten Lichtbündel ausgeschnitten waren. — Diese Messingplatte mit der Glasplatte davor in bestimmter Lage zu erhalten, bot noch Schwierigkeiten, da die zwei Federn des Erhitzungsapparates, welche dazu bestimmt sind, die Glasplatte anzudrücken, eine so dünne Platte ungeheuer entstalteten.

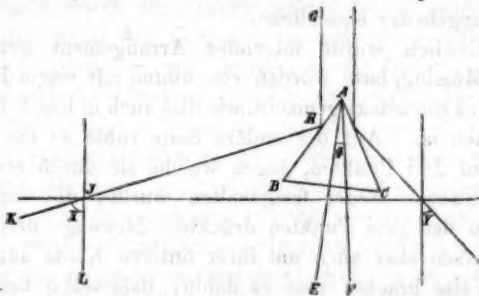
Schließlich wurde folgendes Arrangement getroffen. In die Messingplatte wurden von hinten mit einem Körner drei kleine Eindrücke gemacht, wie dies auch in Fig. 8 Taf. III angegeben ist. Auf der andern Seite ruhte so die Glasplatte auf drei Punkten, gegen welche sie durch eine einzige schwache Feder festgehalten wurde, die natürlich zwischen den drei Punkten drückte. Messing- und Glasplatte saßen aber auch mit ihrer unteren Kante auf. Auf diese Weise brachte man es dahin, daß selbst bei einer Erhitzung auf  $95^{\circ}\text{C.}$  die Glasplatte genau ihre ursprüngliche Stellung bewahrte, was leicht mit dem Fernrohre durch Beobachtung des an der Glasplatte reflectirten Bildes einer entfernten Flamme constatirt werden konnte. Während des Erhitzungsprocesses änderte die Glasplatte allerdings ihre Stellung, es kommt dies aber nur daher, daß die verschiedenen Theile des Apparates sich zugleich schnell erwärmen: ein Uebelstand, dem sich nicht abhelfen läßt, wenn die Erhitzung durch eine einzige Zuleitungsröhre vorgenommen werden muß.

Auf das Prisma hatte die Erwärmung einen doppelten

Einfluß; war bei der Erhitzung der stationäre Temperaturzustand eingetreten, so fand sich das Prisma um eine verticale Axe, ganz wenig aber auch um eine zum Collimator parallele Axe gedreht. Letztere Drehung verschwand wieder, sobald Temperaturgleichheit eintrat, nicht so die Drehung um die verticale Axe. Es soll aber gleich gezeigt werden, daß beide Drehungen bei der Berechnung der Beobachtungen bei ihrem so geringen Betrage vernachlässigt werden können.

#### Theorie des Apparates.

Es sey  $ABC$  der Querschnitt des Prisma und die Halbierungslinie  $AE$  mache mit der Richtung  $AF$  der einfallenden Strahlen den Winkel  $\Phi$ . An der Prismenseite  $AB$  wird der einfallende Lichtstrahl  $GH$  in der Richtung  $HIK$  reflectirt, indem er bei  $I$  die vordere Glasplatte durch-



dringt, durch die er aber, da sie planparallel, keine Ableitung erleidet, falls nur die Temperatur der Luft zu beiden Seiten der Glasplatte gleich ist. Nennen wir  $X$  den Winkel, den die Richtung  $IK$  mit der Richtung  $IL$  der einfallenden Lichtstrahlen bildet, so hat man

$$X = A + 2\Phi.$$

Nun soll aber die Temperatur zu beiden Seiten der Glasplatte verschieden seyn und  $n$  den Brechungsquotienten der Luft im Innern des Erhitzungsapparates,  $n'$  aber den Brechungsquotienten der Luft außerhalb bedeuten. Dreht sich dann gleichzeitig noch das Prisma um den

kleinen Winkel  $\varphi$  um die Verticale, so wird auch der Winkel  $X$  eine kleine Aenderung  $\xi$  erfahren, und zwar wird er wachsen, wenn  $n > n'$ . Zur Bestimmung von  $\xi$  giebt uns aber das Brechungsgesetz die Gleichung

$$\frac{\sin(A + 2\Phi - \xi)}{\sin(A + 2\Phi - 2\varphi)} = \frac{n}{n'} \dots \dots (1)$$

unter der Voraussetzung, daß die planparallele Glasplatte senkrecht zur Richtung der einfallenden Strahlen ist. Vernachlässigt man nun zweite und höhere Potenzen der kleinen Größen  $\varphi$ ,  $\xi$ ,  $n - n'$  in vorstehender Gleichung, so wird dieselbe

$$\xi = \frac{180^\circ}{\pi} \frac{n - n'}{n} \tan(A + 2\Phi) + 2\varphi \dots (2).$$

In dieser Gleichung kann nun der Winkel  $\Phi$  vernachlässigt werden, auch wenn er nicht gleich Null, sondern nur überhaupt sehr klein ist. Er tritt ja in einem Gliede auf, das wegen des Factors  $n - n'$  ohnedieß schon ein Glied erster Ordnung der Kleinheit ist: die Vernachlässigung des kleinen Winkels  $\Phi$  bedingt also nur die Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung der Kleinheit. Man erhält also

$$\xi = \frac{180^\circ}{\pi} \frac{n - n'}{n} \tan A + 2\varphi \dots (3).$$

Aus dem eben Gesagten ergibt sich aber, daß der Werth von  $\xi$  auch nicht durch eine kleine Drehung des Prisma um eine horizontale Axe geändert wird, oder dadurch, daß die Glasplatte nicht vollkommen senkrecht zur Richtung der einfallenden Strahlen ist; in beiden Fällen werden ja nur solche Größen kleine Aenderungen erfahren, die schon mit einem kleinen Factor multiplicirt sind.

Eine ähnliche Gleichung wie (3) erhält man natürlich auch für die Reflexion an der zweiten Prismenseite  $AC$ . Nennen wir für diesen Fall  $\eta$  die Aenderung in der Richtung des reflectirten Strahles bei ungleicher Temperatur, so ist jetzt

$$\eta = \frac{180^\circ}{\pi} \frac{n - n'}{n} \tan A - 2\varphi \dots (4).$$

Die Summe der Winkel  $\xi$  und  $\eta$  giebt nun die Aende-

zung  $D$  des Winkels, den die beiden reflectirten Strahlen miteinander machen: man hat hiefür

$$D = \xi + \eta = \frac{360^\circ}{\pi} \frac{n - n'}{n} \tan A \dots (5).$$

Auf den Werth von  $D$  ist somit die Stellung des Prisma und der Glasplatte innerhalb bestimmter Gränzen ohne Einfluß. Ich habe mich übrigens auch durch Ausrechnung überzeugt, daß selbst unter der Annahme von Werthen der Winkel  $\Phi$ ,  $\varphi$ , wie sie bei meinen Beobachtungen gewiß nicht vorgekommen sind, diese Winkel ohne Einfluß auf die Resultate bleiben.

Die Gleichung (5) giebt zur Berechnung der Aenderung des Brechungsquotienten der Luft:

$$n - n' = \frac{\pi}{360^\circ} n \cotg . A D \dots (6).$$

Da nun durch wiederholte Beobachtung an einem optischen Theodoliten

$$A = 60^\circ 18' 51''$$

gefunden wurde, so wird, wenn man etwa

$$n = 1,0002945$$

setzt und  $D$  in Sekunden ausdrückt

$$n - n' = 0,000001381 D \dots (7).$$

Der Winkel  $D$  konnte direct natürlich nur in Theilen der beiden Schraubenmikrometer beobachtet werden. Der Winkelwerth der Mikrometerschraube des Fernrohres  $\alpha$  ließ sich aber leicht ermitteln, da dessen Drehungsaxe an ihrem unteren Ende einen Spiegel ( $w$ ) trägt, dessen Drehungen durch Scale und Fernrohr bestimmt wurden; hierbei konnte die Stellung dieses Fernrohres ebenfalls durch eine Schraube geändert werden. Wiederholte Beobachtungen ergaben mir für die Mikrometerschraube  $\alpha$  den Werth

$$1 \text{ Theilstrich} = 0,7878 \text{ Sekunden.}$$

Was nun die zweite Mikrometerschraube  $\gamma$  betrifft, so hätte ihr Verhältniß ( $k$ ) zu der ersten durch Beobachtung des an der vorderen Glasplatte reflectirten Bildes des Fadenkreuzes  $\alpha$  ermittelt werden können. Ich habe es jedoch

vorg  
selb  
in d  
büc  
verei  
S  
könn  
beide  
schra  
Betr  
gehe  
und

Z  
einer  
rohre  
senkr  
Axe  
Erhit  
Glas  
Lage  
um il  
wegli  
Collin  
und  
lange  
zur A  
Zweck  
mufst  
die G  
den I  
auf d  
um a  
Licht

vorgezogen, den Werth von  $k$  aus den Beobachtungen selbst abzuleiten, da ja die bei der angegebenen Methode in das Fernrohr  $y$  gelangenden homocentrischen Strahlenbüschel doch vielleicht nicht genau in derselben Ebene vereinigt werden, wie die von dem Prisma reflectirten.

Setzen wir den Werth von  $k$  als bekannt voraus, so können wir die ganze Aenderung in der Richtung der beiden reflectirten Bilder in Theilen der Mikrometerschraube  $x$  ausdrücken. Ist  $\Delta$  etwa der so bestimmte Betrag dieser Aenderung, so hat man nach dem Vorhergehenden

$$D = 0,7878 \Delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

und somit auch

$$n - n' = 0,000001088 \Delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9).$$

#### Correction des Apparates.

Zuerst wurden nach bekannter Methode mit Hülfe einer planparallelen Glasplatte, die Axen der beiden Fernrohre  $x$ ,  $y$  und des Collimators, sowie der Prismenstisch senkrecht zur Axe des Spectralapparates gestellt, um welche Axe das eine Fernrohr  $x$  drehbar ist. Hierauf wurde der Erhitzungsapparat sammt dem Prisma und der hintern Glasplatte auf den Prismenstisch in möglichst richtiger Lage gestellt und mit bedeutenden Metallmassen beschwert, um ihn vor zufälligen Verrückungen zu sichern. Das bewegliche Fernrohr wurde dann auf das Fadenkreuz des Collimators eingestellt, die vordere Glasplatte eingesetzt und nun die Stellschrauben des Erhitzungsapparates so lange corrigirt, bis die vordere Glasplatte senkrecht stand zur Axe des Fernrohrs  $x$ , dessen Fadenkreuz zu diesem Zwecke natürlich von dem Ocular aus beleuchtet werden mußte. Hienach war man berechtigt, anzunehmen, daß die Glasplatte senkrecht sey zu den auf das Prisma fallenden Lichtstrahlen. Die beiden Fernrohre wurden dann auf die beiden vom Prisma reflectirten Bilder gerichtet; um aber die symmetrische Stellung gegen die einfallenden Lichtstrahlen zu erreichen, wurden das Prisma und in

Folge dessen auch die Fernrohre so lange gedreht, bis das Fadenkreuz des einen Fernrohres durch Reflexion an der vorderen Glasplatte mit dem des anderen coincidirte. Mit Hilfe der Stellschrauben des Prisma wurde dann noch erreicht, daß in den reflectirten Bildern des Collimatorkreuzes die Horizontalfäden mit denen der Fernrohrkreuze übereinstimmten. Diese Correctionen mußten natürlich mehrmals wiederholt werden, schon darum, weil die Stellung des Prisma nur nach Wegnahme der vorderen Glasplatte geändert werden konnte.

#### Beobachtungen.

Die nachfolgende Tabelle giebt die Beobachtungen, die ich mit dem beschriebenen Apparate im Monate März d. J. angestellt habe. Ich übergehe dabei zahlreiche Beobachtungsreihen, die ausgeführt wurden, bevor an dem Apparate noch alle im Vorhergehenden beschriebenen Corrections-Vorrichtungen getroffen waren und die noch nicht den wünschenswerthen Grad von Constanz zeigten. In der folgenden Aufzählung bedeutet nun

- $h$  den corrigirten Barometerstand, abgelesen an einem Aneroid;
- $e$  die Spannung des Wasserdampfes in der Luft beobachtet mit einem August'schen Psychrometer;
- $t$  die Temperatur der Erhitzungsvorrichtung;
- $t'$  die Temperatur außerhalb;
- $x, y$  die Ablesungen an den beiden Mikrometerschrauben;
- $u$  die fortlaufende Nummer der Beobachtung.

Die für  $x$  und  $y$  gegebenen Zahlen sind Mittel aus 7 bis 15 Ablesungen<sup>1)</sup>, die abwechselnd am ersten und zweiten Fernrohre angestellt wurden. Dazwischen mußte natürlich auch die Temperatur wiederholt abgelesen werden. Der Stand des inneren Thermometers änderte sich dabei meist gar nicht, nur das äußere Thermometer stieg

1) Die aus diesen Ablesungen berechneten wahrscheinlichen Fehler der angegebenen Mittel übersteigen nirgends die GröÙe von  $\pm 0,5$  Theilstriichen.

durch die Nähe des Beobachters bisweilen um einen ganzen Grad. In einem solchen Falle wurde aus den Able-  
sungen am äusseren Thermometer das Mittel genommen.  
Diese Schwankungen des äusseren Thermometers dürften  
um so mehr ohne Einfluss auf die Berechnung der Ver-  
suche seyn, als sie letztere ziemlich gleichmässig treffen.

Datum		$\bar{h}$	$\epsilon$	$t$	$t'$	$x$	$y$	$u$
März 7.	2 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup> N	754	6,7	19,7	19,0	197	104	1
	6 0	753	6,8	19,5	20,0	191	98	2
	7 0	753	7,7	64,9	20,3	219	98	3
	8 30	751	7,9	89,0	20,0	242	108	4
März 8.	10 30 V	751	6,7	19,0	20,6	196	106	5
	11 15	751	6,7	4,4	20,6	162	88	6
	1 30 N	750	7,0	44,1	19,5	213	103	7
	2 45	749	8,3	84,1	20,0	240	108	8
	6 0	748	7,7	20,3	19,7	196	105	9
	6 45	749	8,0	5,3	20,4	164	89	10
	7 30	749	7,1	56,2	20,3	246	125	11
	9 0	748	7,5	85,1	20,4	274	135	12
	9 20	749	8,9	95,0	20,6	268	125	13
März 9.	1 0 N	745	6,0	17,5	19,7	241	139	14
	4 30	743	7,4	19,0	19,5	231	131	15
	5 30	743	6,0	3,6	20,0	197	116	16
	6 0	742	7,5	37,2	20,3	240	129	17
	7 0	742	8,1	52,5	20,4	244	126	18
	8 20	742	9,1	84,1	20,9	253	117	19
	9 15	740	8,7	95,0	20,6	268	125	20
März 10.	1 30 N	736	8,0	19,0	21,5	244	141	21
	1 50	736	8,5	5,0	21,6	213	126	22
	3 15	736	8,3	94,2	21,6	260	119	23
	6 0	735	8,0	22,1	19,7	228	126	24
März 11.	2 0 N	736	8,1	18,1	19,0	245	140	25
	6 0	738	9,2	18,9	20,0	238	135	26
März 12.	1 30 N	747	7,3	18,4	19,5	235	133	27
	3 0	747	7,5	2,4	19,2	217	130	28
	4 0	747	7,6	94,0	19,7	205	76	29
März 13.	1 0 N	752	7,4	17,3	18,5	183	92	30
	2 0	752	—	41,3	19,0	200	93	31
	3 0	752	7,4	50,0	19,0	202	92	32
	3 45	752	7,5	95,0	18,9	176	50	33
	6 45	752	7,2	20,1	17,2	130	49	34

Datum		$\lambda$	$\alpha$	$t$	$t'$	$x$	$y$	$u$
März 14.	11 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup> V	752	6,0	17,9	17,9	142	58	35
	1 0 N	751	6,7	38,2	18,3	136	43	36
	2 45	751	7,7	58,2	18,4	166	56	37
März 15.	10 0 V	743	7,4	17,7	21,9	147	65	38
	11 15	743	8,3	60,1	21,5	191	80	39
	12 0	743	9,7	94,8	20,7	191	61	40
	7 30 N	747	6,0	18,6	18,3	149	63	41

## Berechnung der Beobachtungen.

Die Berechnung dieser Versuche geschah auf folgende Weise. Nennen wir  $x_0$  und  $y_0$  die Ablesungen für den Fall, wo  $t = t'$ , ferner wie früher  $\Delta$  die Aenderung des Winkels der beiden reflectirten Strahlen in Theilen des Mikrometers  $x$ , so hat man für eine beliebige Beobachtung

$$\Delta = x_0 - x + k(y - y_0) = (x_0 - ky_0) - (x - ky),$$

da mit wachsendem  $n$  die Zahlen  $x$  ab-, die Zahlen  $y$  aber zunehmen. Setzen wir daher

$$\left. \begin{aligned} a &= x_0 - ky_0 \\ \frac{1}{f} &= 0,000001089 \end{aligned} \right\} \dots \dots (11),$$

so geben die Gleichungen (9) und (10)

$$x - ky = a + f(n - n') \dots \dots (12).$$

Nehmen wir nun für den Brechungsquotienten der Luft die Form

$$n = n_0 + bt + ct^2 \dots \dots (13)$$

an, so wird die vorhergehende Gleichung

$$x - ky = a + bf(t - t') + cf(t^2 - t'^2) \dots (14).$$

Ich habe jedoch diese Gleichung mit den vier unbekannten Constanten  $a$ ,  $bf$ ,  $cf$  und  $k$  nicht unmittelbar auf die vorliegende Beobachtung angewandt, sondern zuerst nur auf jene, bei denen  $t$  nahezu gleich  $t'$  ist. Auf diese Beobachtungen hat nämlich das letzte Glied gar keinen Einfluß und es bleiben nur drei Constanten übrig, welche nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den betreffenden sechszehn Beobachtungen ermittelt wurden. Die so erhaltenen Werthe sind

$$a = 67,91$$

$$bf = 0,2527$$

$$k = 1,2498.$$

Auf den Werth von  $b$  ist natürlich gar kein Gewicht zu legen, da der äußerste Temperaturunterschied nur  $4^{\circ} 2$  beträgt, der Unterschied  $(B - R)$  zwischen den mit diesen Constanten berechneten Werthen von  $x$  und den beobachteten ergibt sich aus folgender Tabelle:

$u$	$t - t'$	$x$	$B - R$
38	-4,2	147	-1,1
21	2,5	244	+0,5
14	2,2	241	-0,1
5	1,6	196	-4,1
30	1,2	183	+0,5
26	1,1	238	+1,7
27	1,1	235	+1,1
25	0,9	245	+2,3
2	0,5	191	+0,7
35	0,0	142	+1,6
41	+0,3	149	+2,3
15	0,5	231	-0,8
9	0,6	196	-3,3
1	0,7	197	-1,1
24	2,4	228	-0,5
34	2,9	130	+0,1.

Mit Hülfe der so gefundenen Werthe von  $a$  und  $k$  konnte nun für die übrigen Beobachtungen die GröÙe  $\Delta = x - ky - a$  berechnet werden. Für dieselbe hat man nach dem Vorhergehenden die Gleichung

$$\Delta = bf(t - t') + cf(t^2 - t'^2). \quad (15),$$

deren Constanten  $bf$  und  $cf$  ebenfalls nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den übrigen 25 Beobachtungen berechnet wurden. Die Rechnung gab

$$bf = 0,83170$$

$$cf = -0,0021645,$$

welchen Constanten folgende Unterschiede der berechneten und beobachteten Werthe von  $\Delta$  entsprechen:

$n$	$t - t'$	$t^2 - t'^2$	$\Delta$	$B - R$	
28	17	360	14	+ 0,6	
22	17	440	12	- 1,2	
16	16	390	16	+ 3,5	+ 2,0
6	16	400	16	+ 3,6	
10	15	390	15	+ 3,4	
17	17	970	11	- 1,0	
36	20	1120	14	- 0,2	- 0,5
31	22	1340	16	+ 0,6	
7	25	1560	16	- 1,4	
32	31	2140	19	- 2,2	
18	32	2340	19	- 2,6	
11	36	2750	22	- 2,0	- 1,4
29	39	3150	23	- 2,6	
37	40	3050	28	+ 1,3	
3	45	3800	29	- 0,2	
19	63	6640	39	+ 0,9	
8	64	6670	37	- 1,8	- 1,3
12	65	6830	37	- 2,3	
4	69	7520	39	- 2,1	
23	71	8410	43	+ 0,4	
13	74	8600	44	+ 1,0	
20	74	8600	44	+ 1,0	+ 1,1
40	74	8560	47	+ 3,9	
29	74	8450	42	- 1,3	
33	76	8670	46	+ 1,5	

Die vorstehenden Beobachtungen zerfallen, wie in der Tabelle angedeutet ist, in fünf Gruppen hinsichtlich der Temperaturverhältnisse. Nimmt man für jede Gruppe das Mittel aus den Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung, so erhält man die in der letzten Spalte angeführten Zahlen, die eine gewisse Regelmäßigkeit nicht verkennen lassen. Dies würde darauf hindeuten, daß Formel (13) das Gesetz der Abhängigkeit des Brechungsquotienten nicht genau repräsentirt und daß noch ein Glied mit der dritten Potenz der Temperatur hinzuzufügen wäre. Daß übrigens die Formel (13) und ähnliche nicht das wahre Gesetz der Abhängigkeit enthalten können, ergibt sich auch daraus, daß diese Formel zufolge der an-

gege  
ein A  
quoti  
unwa  
D  
nun  
quoti

I  
rührt  
keit  
sich  
hitzu  
aufse  
Erwä  
tiven  
perat  
in p  
offen  
Bilde  
Temp  
liege  
teren  
von

A  
der I  
fluß  
flecti  
Erhi  
auf d  
diese  
beträ  
eben  
durch  
Papi

gegebenen Werthe der Constanten bei ungefähr 193° C. ein Minimum hat, so daß darüber hinaus der Brechungsquotient der Luft wieder wachsen würde, was doch ganz unwahrscheinlich ist.

Die letzten Werthe der Constanten  $bf$  und  $cf$  geben nun durch Division mit  $f$  schliesslich für den Brechungsquotienten der Luft die Formel

$$n = n_0 - 0,000000905 t + 0,00000000235 t^2 \quad (\text{VI}).$$

#### Schlussbemerkungen.

Ich habe im Vorhergehenden einen Umstand nicht berührt, von dem man glauben könnte, daß er die Genauigkeit der erhaltenen Resultate in Frage stellt. Es läßt sich nämlich nicht die Temperatur im Innern der Erhitzungsvorrichtung steigern, ohne ungleich auch die äußere Luft an der vorderen Glasplatte zu erwärmen, eine Erwärmung, die freilich kaum bis zu den Fernrohrobjektiv vordringt. Würden nun die Aenderungen der Temperatur zwischen den Fernrohren und der Glasplatte nur in parallelen Schichten vor sich gehen, so würde dies offenbar auf die schliessliche Ablenkung der reflectirten Bilder ohne Einfluß seyn. Eine solche Vertheilung der Temperatur dürfte aber wohl in den der Platte zunächst liegenden Luftschichten voranzusetzen seyn, die entfernteren sind aber wegen ihrer geringen Erwärmung ohnedies von verschwindendem Einflusse.

Aber auch der Versuch zeigt, daß die Erwärmung der Luft zunächst der vorderen Glasplatte ganz ohne Einfluß ist. Es konnte nämlich keine Verschiebung der reflectirten Bilder wahrgenommen werden, wenn auch die Erhitzungsvorrichtung noch so lange (bis zu einer Stunde) auf der Temperatur von 95° gehalten wurde, und während dieser Zeit muß doch die Erwärmung der äußeren Luft beträchtliche Fortschritte gemacht haben. Es brachte ebenso keine Aenderung hervor, wenn die erwärmte Luft durch Blasen entfernt wurde; auch die Wegnahme des Papierschirmes von der Glasplatte hatte keinen Einfluß.

Um auch noch zu zeigen, daß die vordere Glasplatte keine Störung der beobachteten Erscheinung veranlassen konnte, will ich noch folgende zwei Beobachtungen anführen.

1. An die Stelle der vorderen Glasplatte wurde eine 5,7<sup>mm</sup> dicke Spiegelglasplatte gesetzt. Eine Temperaturerhöhung von 20 auf 95° hatte jetzt nur eine Aenderung  $\Delta$  von 22 Theilstrichen der Mikrometerschraube  $x$  zur Folge und es änderte diese Zahl sich auch durch fortgesetztes Erhitzen nicht. Wurde letzteres jedoch unterbrochen, so stieg der Werth von  $\Delta$  noch eine Weile, so daß bei etwa 85° derselbe 34 betrug.

2. Als hierauf eine planparallele Quarzplatte von nur 3<sup>mm</sup> Dicke statt der vorderen Glasplatte eingesetzt worden war, zeigten sich nur mehr schwache Spuren der vorher beobachteten Verzögerung, indem die Ablenkung nach Absperren des Dampfes noch um 1—2 Theilstriche zu wachsen schien. Diese geringe Größe fällt jedoch schon innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, da wegen der sinkenden Temperatur die Ablesungen nicht öfters wiederholt werden konnten. Es stimmen hiemit aber auch die übrigen mit Hülfe dieser Quarzplatte ausgeführten Versuche. Eine durch zwei Tage fortgesetzte Versuchsreihe gab nämlich folgende Mittelwerthe:

$t$	$t'$	$x - ky$	
20,0	19,3	43	(8 Versuche)
94,7	19,5	83	(9 Versuche).

Diese Zahlen geben für eine Temperaturveränderung von 20° 0 auf 94° 7 den Werth  $\Delta = 40$ , während die angegebenen Constanten hierfür  $\Delta = 44$  geben.

An der dünnen planparallelen Glasplatte war natürlich keine Spur einer Verzögerung mehr zu bemerken, und die Uebereinstimmung der Resultate selbst für den Fall, wo eine doppeltbrechende Quarzplatte angewandt worden war, dürfte wohl für die Richtigkeit der Formel (VI) sprechen.

Zum Schlusse habe ich noch nach dieser Formel den

Brech  
net, v

gesetz  
für ei

Brechungsquotienten der Luft von 5 zu 5 Graden berechnet, wobei

$$n^{\circ} = 1,0002945$$

gesetzt wurde. Die letzte Spalte enthält die Differenzen für einen Grad.

$t$	$n$	Diff. 1°
0	1,0002945	
5	900	9,0
10	857	8,6
15	815	8,4
20	773	8,4
25	733	8,0
30	695	7,6
35	657	7,6
40	621	7,2
45	585	7,2
50	551	6,8
55	518	6,6
60	487	6,2
65	456	6,2
70	427	5,8
75	398	5,8
80	371	5,4
85	346	5,2
90	321	5,2
95	297	4,8
100	275	4,4

# IX. Einige Bemerkungen über den Hipp'schen Fallapparat;

von H. Schneebeili,

Professor an der Akademie zu Neuchâtel.

Schon vor einigen Jahren habe ich mit dem Hipp'schen Fallapparat Resultate gefunden, die vollständig mit den Anschauungen über die Fallbewegung in einem widerstehenden Medium in Widerspruch stehen.

Diese Anomalie besteht in folgendem: Wendet man bei den Fallversuchen Metallkugeln von verschiedenem Gewicht an (ich wendete Stahlkugeln an, die hohl mit Quecksilber gefüllt oder massiv waren, alle von denselben Dimensionen), so erhält man für die Acceleration der Schwere aus den Versuchen immer grössere Werthe für die leichten als für die schweren Kugeln. Da die Fallbewegung im luft erfüllten Raume geschieht, so muß man das Gegentheil erwarten.

Ich habe deshalb nach meiner Uebersiedelung nach Neuchâtel die Experimente mit Hrn. Hipp wiederholt.

Die angewandten Stahlkugeln waren:

hohle Stahlkugel: 15,65 Gramm,

massive Stahlkugel: 71,60 Gramm.

Um den Einfluß der Stromschwankungen zu vermeiden, liefs man die Kugeln abwechselnd fallen, und erhielt so folgende Zahlen:

Fallhöhe = 1 Decimeter.	
Massive Kugel.	Hohle Kugel.
'	'
0,153 Sekunden	0,145 Sekunden
0,161       "	0,144       "
0,152       "	0,144       "
0,152       "	0,145       "
0,151       "	0,143       "
0,151       "	0,144       "

## Massive Kugel.

## Hohle Kugel.

0,152 Sekunden

0,145 Sekunden

0,151 "

0,144 "

0,152 "

0,142 "

0,152 "

0,145 "

0,152 "

0,144 "

0,151 "

0,145 "

0,151 "

0,144 "

0,149 "

0,144 "

0,151 "

0,144 "

0,151 "

0,146 "

0,150 "

0,144 "

0,151 "

0,145 "

0,152 "

0,145 "

0,152 "

0,146 "

0,152 "

Mittel 0,1514 Sekunden Mittel 0,1444 Sekunden.

Fallhöhe = 4 Decimeter.

## Massive Kugel.

## Hohle Kugel.

0,304 Sekunden

0,296 Sekunden

0,304 "

0,294 "

0,306 "

0,295 "

0,303 "

0,296 "

0,301 "

0,297 "

0,300 "

0,293 "

0,301 "

0,291 "

0,301 "

0,296 "

0,303 "

0,295 "

0,303 "

0,294 "

0,304 "

0,296 "

0,301 "

0,294 "

0,305 "

0,293 "

0,304 "

0,297 "

0,300 "

0,289 "

0,297 "

0,290 "

Massive Kugel.	Hohle Kugel.
<i>t</i>	<i>t</i>
0,297 Secunden	0,295 Secunden
0,305 "	0,289 "
0,302 "	0,294 "
0,302 "	0,293 "
0,298 "	0,293 "
0,301 "	0,293 "
0,298 "	0,296 "
0,298 "	0,295 "
0,306 "	0,294 "
0,303 "	0,291 "

Mittel 0,3018 Secunden Mittel 0,2938 Secunden.

Vergleicht man die Werthe für die Fallzeiten der beiden Kugeln, so sieht man sofort, daß der Apparat eine kleinere Fallzeit für die leichte Kugel angiebt, als für die schwere. Man könnte vermuthen, daß diese anomale Erscheinung vielleicht einem constanten Fehler des Fallapparates zuzuschreiben sey. Ist dies der Fall, so muß derselbe leicht eliminirt werden können, indem man aus den obigen Daten den Werth der Acceleration der Schwere berechnet:

$$g = \frac{2(\sqrt{h} - \sqrt{h'})^2}{(t - t')^2}$$

Man erhält so:

Für die leichte Kugel 8960,4<sup>mm</sup>

Für die schwere Kugel 8841,6<sup>mm</sup>

also einen größeren Werth für die leichte als für die schwere Kugel.

Welcher Ursache sollen wir nun diese Anomalie zuschreiben? Hr. Hipp, mit welchem ich wie schon erwähnt, die oben citirten Versuchsreihen angestellt habe, gelang es, die Fehlerquelle zu finden.

Die Mehrzahl der Hipp'schen Fallapparate besitzt am unteren Theil ein Brettchen, welches auf der einen von zwei beinahe identisch angebrachten Federn aufliegt. Erst wenn dasselbe durch den fallenden Körper einen

Schlag erleidet, kommt es auch mit der anderen Feder in Contact und schliesst dadurch den Strom. Die oben erwähnte Fehlerquelle liegt nun, wie die Versuche beweisen, in diesem Theil des Fallapparates.

Die schwere Kugel übt auf das Brettchen einen viel energischeren Stoss aus als die leichte Kugel. Die Feder, die sich unterhalb desselben befindet, erfährt daher einen viel stärkeren Stoss im ersten als im zweiten Fall.

Die Folge der starken Stöße wird in Folgendem bestehen: Das Brettchen und die Feder berühren sich im ersten Moment, fliegen auseinander und bilden erst nach einiger Zeit einen dauernden Contact. Für weniger intensive Stöße wird der dauernde Contact sofort hergestellt seyn. Das Experiment, welches diese Ansicht unterstützt war folgendes: Der Fallapparat wurde auf eine elastische Unterlage gestellt und sofort verschwanden die Differenzen wenigstens zum grössten Theil.

*Wir haben also im Apparat eine Fehlerquelle, die mit dem Gewicht der angewendeten Kugeln und der Fallhöhe variirt und welche durch Rechnung nicht eliminirt werden kann.*

Es schien mir nicht ohne Interesse zu seyn, die obigen Resultate zu veröffentlichen, da sich eine grosse Zahl dieser Apparate in den physikalischen Cabineten befinden und dieselben schon sehr oft zu Versuchen gedient haben.

**X. Ueber schiefen Durchgang von Strahlenbündeln durch Linsen und über eine darauf bezügliche Eigenschaft der Krystalllinse;  
von Prof. Dr. L. Hermann in Zürich.**

(Auszug aus einer grösseren Abhandlung unter gleichem Titel.<sup>1)</sup>)

1. Nach den Untersuchungen von Hamilton, Sturm, Kummer u. A. liefert ein leuchtender Punkt, von dem ein unendlich dünnes Strahlenbündel ausgeht, nach beliebig vielen Reflexionen oder Brechungen (isotrope Medien vorausgesetzt), stets ein Bild welches im Wesentlichen aus zwei in verschiedenen Ebenen liegenden, zu einander senkrechten, geraden Brennlinien besteht. Beide gehen nur dann in einen einzigen Bildpunkt über, wenn das Strahlenbündel normal auf eine sphärische Fläche oder axial auf ein centrirtes System von solchen auffällt (der gewöhnliche Fall, der bei den optischen Instrumenten annähernd eintritt). Bei schiefem Auffall des Bündels auf eine sphärische Fläche, ferner bei Brechung an nicht sphärischen Flächen, endlich bei Brechung durch nicht centrirtes sphärische Systeme entsteht immer statt eines homocentrischen das besprochene „astigmatische“ Bild. Sieht man von gewissen Ausnahmefällen, die bei linear gestalteten Objecten eintreten können, ab, so sind die astigmatischen Bilder stets verwaschen, wo sich auch die auffangende Fläche befinden möge, und die Verwaschenheit ist um so grösser, je grösser der gegenseitige Abstand der beiden Brennlinien, d. h. die sog. Brennstrecke.

2. Für schiefen Einfall auf *sphärische Flächen* lässt sich Ort und Lage der beiden Brennlinien immer ohne grosse Mühe berechnen. Nennt man den mittleren Strahl des Strahlenbündels den Leitstrahl, so gehen offenbar beide

1) Quart, 24 Stn. u. 1 Taf. Zürich, Orell, Füßli u. Co., 1874. (Gratulationsschr. der med. Facult. zu Zürich zum 25jährigen Professoren-Jubiläum des Hrn. C. Ludwig in Leipzig.)

Brennlinien durch den gebrochenen Leitstrahl senkrecht hindurch. Ihre Lage im Raum ist folgende: Die eine liegt in derselben Ebene mit dem leuchtenden Punkt und dem Krümmungsmittelpunkt der brechenden Fläche; die andere steht auf dieser Ebene senkrecht. Nennt man den Abstand der letzteren vom Einfallspunkt  $f_1$ , den der ersten  $f_2$ , so ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= \frac{\frac{r}{n} (n^2 - \sin^2 \varphi)}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi} - \cos \varphi - \frac{r}{e} \cos^2 \varphi} = \frac{n r \cos^2 \psi}{n \cos \psi - \cos \varphi - \frac{r}{e} \cos^2 \varphi} \\ f_2 &= \frac{n r}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi} - \cos \varphi - \frac{r}{e}} = \frac{n r}{n \cos \psi - \cos \varphi - \frac{r}{e}} \end{aligned} \right\} (1)$$

Hierin bedeutet  $r$  den Krümmungsradius der brechenden Fläche,  $e$  den Abstand des leuchtenden Punktes vom Einfallspunkt,  $\varphi$  den Einfallswinkel,  $\psi$  den Brechungswinkel des Leitstrahls, und  $n$  das Brechungsverhältniß (so daß  $\sin \varphi = n \cdot \sin \psi$ ). — Die Länge der Brennweite ist demnach  $b = f_2 - f_1$ . Für  $\varphi = 0$  gehen die Formeln in die gewöhnlichen für axialen Einfall über, und  $b$  wird  $= 0$ .

Für parallelstrahlige Bündel ( $e = \infty$ ) wird

$$\left. \begin{aligned} F_2 &= \frac{n r}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi} - \cos \varphi} \\ F_1 &= \frac{n r \cos^2 \psi}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi} - \cos \varphi} = F_2 \cos^2 \psi \end{aligned} \right\} \dots (2)$$

Die beiden Längen  $F_1$  und  $F_2$  kann man als die beiden Hauptbrennweiten der Fläche für die gegebene Incidenzschiefe bezeichnen. Die Länge der Hauptbrennstrecke ergibt sich zu  $B = F_2 - F_1 = \frac{r}{n} \cdot \frac{\sin^2 \varphi}{\zeta}$ , worin zur Abkürzung  $\zeta = \sqrt{n^2 \sin^2 \varphi} - \cos \varphi = n \cos \psi - \cos \varphi$ .

In allen Fällen läßt sich die Lage der beiden Brennlinien auch durch einfache geometrische Constructionen finden, die in meiner Abhandlung angegeben sind.

Läßt man die Incidenzschiefe  $\varphi$  von 0 bis  $90^\circ$  wachsen, so wird die Hauptbrennstrecke zuerst größer, später

aber wieder kleiner. Ihr Maximum erreicht sie bei dem Werthe von  $\varphi$ , für welchen

$$\sin^2 \varphi = \frac{2}{3}(n^2 + 1 - \sqrt{n^4 - n^2 + 1})$$

Dieser Werth liegt z. B. für  $n = 1,1$  bei  $58^\circ 29'$ ; für  $n = 1,5$  bei  $68^\circ 26\frac{1}{2}'$ ; für  $n = 2$  bei  $74^\circ 35'$ .

Rückt der leuchtende Punkt aus unendlicher Ferne immer näher an die brechende Fläche heran, so entfernen sich die Brennnlinien von der letzteren und die Brennweite wird größer. Für den Werth

$$e = \frac{r}{\zeta} \cos^2 \varphi$$

wird  $f_1 = \infty$ , und bei weiterer Annäherung des leuchtenden Punktes negativ, d. h. die erste Brennnlinie virtuell.

Für

$$e = \frac{r}{\zeta}$$

wird  $f_2 = \infty$ , und weiterhin ebenfalls negativ. Die beiden eben angegebenen Werthe von  $e$  kann man also gewissermaßen als vordere Brennweiten der brechenden Fläche für die gegebene Incidenzschiefe betrachten. Wird  $e$  negativ, d. h. der leuchtende Punkt virtuell, so giebt es eine Lage, in welcher das Bild trotz schiefer Incidenz homocentrisch wird. Es wird nämlich  $f_1 = f_2 = -\frac{e}{n}$ , wenn

$$e = -r(\sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi} + \cos \varphi).$$

Es läßt sich zeigen daß alle virtuellen Punkte, welche dieser Gleichung Genüge leisten, also ein homocentrisches Bild geben, auf einer Kugelfläche liegen, welche mit der brechenden Fläche concentrisch ist und den Radius  $n \cdot r$  hat. Ihre (homocentrischen) Bilder liegen ebenfalls in einer mit der brechenden Fläche concentrischen Kugelfläche vom Radius  $\frac{r}{n}$ .

3. Fällt ein unendlich dünnes Strahlenbündel auf den Scheitel einer Linse, deren Dicke vernachlässigt werden kann, und zwar unter dem Winkel  $\varphi$  mit der Linsenaxe; ist ferner  $r$  der Krümmungsradius der ersten,  $\rho$  der der zweiten Linsenfläche,  $n$  der Index und  $e$  der Abstand

des leuchtenden Punktes, so erhält man für die Abstände beider Brennlinien,  $f_1$  und  $f_2$ , die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{f_1} &= \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{\varrho} \right) \frac{\zeta}{\cos^2 \varphi} - \frac{1}{e} \\ \frac{1}{f_2} &= \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{\varrho} \right) \zeta - \frac{1}{e} \end{aligned} \right\} \dots \dots (3)$$

worin wiederum  $\zeta = \sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi} - \cos \varphi$ . In diesen Gleichungen sind  $r$  und  $\varrho$  positiv zu nehmen, wenn die Flächen nach außen convex sind, negativ wenn concav. Für  $e = \infty$  wird

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{F_1} &= \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{\varrho} \right) \frac{\zeta}{\cos^2 \varphi} \text{ oder } F_1 = \frac{(n-1)f \cos^2 \varphi}{\zeta} \\ \frac{1}{F_2} &= \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{\varrho} \right) \zeta \text{ oder } F_2 = \frac{(n-1)f}{\zeta} \end{aligned} \right\} \dots (4)$$

worin  $f$  die centrale Brennweite der Linse, für welche bekanntlich die Gleichung gilt  $\frac{1}{f} = (n-1) \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{\varrho} \right)$ .—Die Gleichungen (3) können also auch geschrieben werden:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{f_1} &= \frac{1}{F_1} - \frac{1}{e} \\ \frac{1}{f_2} &= \frac{1}{F_2} - \frac{1}{e} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

zwei Gleichungen, deren Form mit den bekannten für axiale Brechung übereinstimmt. Für die Hauptbrennpunkte der Linse und für die Bildpunkte bei endlichem Objectabstand lassen sich ebenfalls auf Grund dieser Gleichungen einfache geometrische Constructionen angeben (s. d. Abhandlung).

Auch bei der Linse erreicht die Länge der Brenn-  
strecke

$$B = F_2 - F_1 = \frac{(n-1)f \sin^2 \varphi}{\zeta} \dots \dots (6)$$

ein Maximum für denjenigen Incidenzwinkel  $\varphi$ , für welchen

$$\sin^2 \varphi = \frac{2}{3} (n^2 + 1 - \sqrt{n^4 - n^2 + 1}).$$

Die Gleichungen ergeben, daß es bei der Linse, abweichend von der einfachen sphärischen Fläche, keine Lage des leuchtenden Punktes giebt, welche ein homocen-

trisches Bild liefert, außer wenn  $\varphi = 0$ , d. h. die Brechung axial ist. In diesem Falle gehen alle Gleichungen in die gewöhnlichen für axiale Brechung über, und es wird  $F_1 = F_2$ ,  $f_1 = f_2$ .

Ferner ergibt sich aus den Gleichungen, daß, da die Radien  $r$  und  $\varrho$  symmetrisch darin enthalten sind, die Lage der Brennpunkte und die Länge der Brennweite sich nicht ändert wenn man die Linse umkehrt, so daß die vordere Fläche zur hinteren wird.

Dagegen sieht man, daß die Länge der Brennweite sich ändert, wenn man bei gleichbleibender Brennweite die Constanten der Linse verändert, z. B. unter Vergrößerung von  $n$  die Krümmungen verkleinert. Die Linse ist für schiefe Incidenz um so günstiger, je kleiner ihr Brechungsindex, also je stärker ihre Krümmung ist (Brennweite constant angenommen). Dies folgt unmittelbar aus Gleichung (6).

4. Bei Linsen, deren Dicke  $d$  nicht vernachlässigt werden kann, ist die Betrachtung am einfachsten wenn das Strahlenbündel so einfällt, daß der Leitstrahl nach der ersten Brechung durch den optischen Mittelpunkt der Linse geht. In diesem Falle ist nämlich der Leitstrahl nach der zweiten Brechung parallel mit seiner Einfallsrichtung. Man erhält in diesem Falle für die Abstände der Brennpunkte von der hinteren Linsenfläche folgende Werthe:

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= \frac{\varrho \cos^2 \varphi \left[ n r \cos^2 \psi - \delta \left( \zeta - \frac{r}{e} \cos^2 \varphi \right) \right]}{n(r + \varrho) \zeta \cos^2 \psi - \delta \zeta^2 - \frac{r}{e} \cos^2 \varphi (n \varrho \cos^2 \psi - \delta \zeta)} \\ f_2 &= \frac{\varrho \left[ n r - \delta \left( \zeta - \frac{r}{e} \right) \right]}{n(r + \varrho) \zeta - \delta \zeta^2 - \frac{r}{e} (n \varrho - \delta \zeta)} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Auch hier ist  $e$  der Abstand des leuchtenden Punktes vom Einfallspunkt,  $n$  der Brechungsindex,  $\varphi$  der Einfalls- und  $\psi$  der Brechungswinkel des Leitstrahls bei der ersten Brechung ( $\sin \varphi = n \sin \psi$ ),  $r$  und  $\varrho$  die beiden Krüm-

mungsradien, welche positiv sind, wenn die Flächen nach außen convex sind;  $\zeta$  hat dieselbe Bedeutung wie bisher. Endlich  $\delta$  ist das zwischen beiden Linsenflächen eingeschlossene Stück des gebrochenen Leitstrahls. Statt durch  $q$  und  $e$  wird gewöhnlich die Lage des leuchtenden Punktes gegeben seyn durch die Länge der von ihm zum optischen Mittelpunkt gezogenen Linie und den Winkel  $\lambda$ , den diese mit der Axe der Linse bildet. Bei unendlicher Entfernung genügt zur Fixirung der Winkel  $\lambda$ . In diesem Falle hängt  $q$  mit  $\lambda$  durch folgende Gleichung zusammen:

$$\sin(\lambda - q + \psi) = \frac{r + q}{r + q - d} \sin \psi \quad . \quad . \quad (8)$$

und  $\delta$  hat den Werth

$$\delta = (r + q) \frac{\sin(\lambda - q)}{\sin(\lambda - q + \psi)} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Die Brennweiten werden für unendliche Entfernung

$$\left. \begin{aligned} F_1 &= \frac{q}{\zeta} \cos^2 \varphi \cdot \frac{nr \cos^2 \psi - \delta \zeta}{n(r + q) \cos^2 \psi - \delta \zeta} \\ F_2 &= \frac{q}{\zeta} \cdot \frac{nr - \delta \zeta}{n(r + q) - \delta \zeta} \end{aligned} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Die Betrachtung der Gleichungen (7) und (10) lehrt, daß die Radien  $r$  und  $q$  nicht symmetrisch darin enthalten sind. Es ist also für die Güte des Bildes, d. h. für  $f_2 - f_1$ , resp.  $F_2 - F_1$  nicht gleichgültig, welche Fläche der Linse dem Objecte zugewandt ist. Im Allgemeinen ist es bei einer biconvexen oder planconvexen Linse günstiger, wenn die stärker gekrümmte Fläche nach vorn sieht. Bei der planconvexen Linse z. B. wird für  $r = R$ ,  $q = \infty$

$$F_2 - F_1 = \frac{R \sin^2 \varphi}{\zeta} - \frac{(n^2 - 1) \delta \sin^2 \varphi}{n(n^2 - \sin^2 \varphi)}$$

dagegen für  $r = \infty$ ,  $q = R$

$$F_2 - F_1 = \frac{R \sin^2 \varphi}{\zeta}$$

also der Werth im ersteren Falle kleiner (in  $q$ ,  $\delta$ ,  $\zeta$  sind nämlich die beiden Radien symmetrisch enthalten). Ueberhaupt muß es bei jeder Brennweite und Objectlage eine

günstigste Form der Linse geben, ganz wie bei dem Problem der Aplanasie.

5. Für *Linsencombinationen*, in denen Dicke und Abstand der Linsen vernachlässigt werden kann, lassen sich mit Bezug auf schief auffallende Strahlenbündel eine Anzahl von Sätzen aus den aufgestellten Gleichungen entnehmen:

1) Bei jedem solchen System ist die Reihenfolge, in welcher die Linsen stehen, für die Lage der definitiven Brennpunkten gleichgültig.

2) Haben die einzelnen Linsen des Systems gleichen Index, so bleibt die Lage der definitiven Brennpunkten dieselbe, wenn das System durch eine einfache Linse von gleichem Index und gleicher (centraler) Brennweite mit dem System, ersetzt wird.

3) Haben dagegen die einzelnen Linsen verschiedene Indices, und werden sie durch eine einzelne Linse von gleicher Brennweite ersetzt, so ist die Lage und der gegenseitige Abstand der Brennpunkten im Allgemeinen in beiden Fällen verschieden.

Ein specieller Fall der Vergleichung des Verhaltens eines Systems und einer einzelnen Linse bei schiefem Einfall soll hier etwas näher erörtert werden, weil er von unmittelbarer practischer Bedeutung für die physiologische Optik ist.

Die *Krystalllinse des Auges* ist nämlich eine combinirte Linse, welche man vereinfacht sich vorstellen kann als eine biconvexe Linse, in welcher ein ebenfalls biconvexer, aber stärker gekrümmter und stärker brechender Kern steckt. Die optische Kraft einer solchen Linse (d. h. der reciproke Werth ihrer Brennweite) ist, wie sich leicht zeigen läßt, größer, als wenn sie ganz und gar den hohen Brechungsindex des Kerns hätte, oder mit andern Worten: Sollte die Krystalllinse durch eine *homogene* Linse von gleicher Brennweite und gleicher Oberfläche ersetzt werden, so müßte diese einen höheren Index haben als der Kern. Nimmt man der Einfachheit halber die

Linseu symmetrisch an, und ist  $R$  der Radius der Oberfläche,  $r$  der des Kerns ( $R > r$ ), ferner  $m$  der Index der äußeren Substanz,  $k$  der des Kerns ( $k > m$ ), so ist, wenn man von den Dicken absieht, die Kraft des Kerns in Luft

$$\frac{1}{f} = (k - 1) \frac{2}{r},$$

die jeder der beiden concav-convexen Hüllenslinsen

$$\frac{1}{g} = (m - 1) \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right)$$

also die Kraft der ganzen Linse

$$\frac{1}{F} = \frac{1}{f} + \frac{2}{g} = (m - 1) \frac{2}{R} + (k - m) \frac{2}{r}.$$

Eine homogene Linse von gleicher Kraft und dem Radius  $R$  würde den Index  $n$  haben, der sich ergibt aus

$$\frac{1}{F} = (n - 1) \frac{2}{R}.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt

$$\frac{n - m}{R} = \frac{k - m}{r} \dots \dots \dots (11)$$

d. h.  $n > k$  (und  $n > m$ ).

Von der homogenen Linse läßt sich nun beweisen, daß sie für schiefe Incidenz ungünstiger ist als die zusammengesetzte. Nimmt man der Einfachheit halber den leuchtenden Punkt unendlich entfernt, so ergibt sich die Länge der Brennweite für die zusammengesetzte Linse folgendermaßen. Da die Reihenfolge der Brechungen gleichgültig ist (s. oben), so kann man erst den Durchgang durch den Kern, dann den Durchgang durch die zu einer einzigen combinirten Hüllenslinsen berechnen. Nach erstem ist (s. Gleichung 4)

$$F_1 = \frac{r \cos^2 \varphi}{2 (\sqrt{k^2 - \sin^2 \varphi} - \cos \varphi)}$$

$$F_2 = \frac{r}{2 (\sqrt{k^2 - \sin^2 \varphi} - \cos \varphi)}.$$

Betrachtet man diese Brennpunkte als (virtuelle) Objecte für die combinirte Hüllenslinse, so ist der Abstand der beiden definitiven Brennpunkte vom System

$$\mathfrak{F}_1 = \frac{\cos^2 \varphi}{2\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r}\right)(V m^2 - \sin^2 \varphi - \cos \varphi) + \frac{2}{r}(V k^2 - \sin^2 \varphi - \cos \varphi)}$$

$$\mathfrak{F}_2 = \frac{1}{2\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r}\right)(V m^2 - \sin^2 \varphi - \cos \varphi) + \frac{2}{r}(V k^2 - \sin^2 \varphi - \cos \varphi)}$$

Also die Länge der Brennweite des Systems

$$B = \frac{\frac{1}{2} \sin^2 \varphi}{\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r}\right)(V m^2 - \sin^2 \varphi - \cos \varphi) + \frac{1}{r}(V k^2 - \sin^2 \varphi - \cos \varphi)}$$

Dagegen ist die Länge der Brennweite bei der gleich wirksamen homogenen Linse nach Gleichung 4

$$B_1 = \frac{R \sin^2 \varphi}{2(V n^2 - \sin^2 \varphi - \cos \varphi)} = \frac{\frac{1}{2} \sin^2 \varphi}{\frac{1}{R}(V n^2 - \sin^2 \varphi - \cos \varphi)}$$

Es soll nun untersucht werden, ob  $B$ , oder  $B_1$  größer sey. Da die Zähler gleich sind, so sind nur die Nenner zu vergleichen.

Nach dem binomischen Satz entwickelt, ist

$$V m^2 - \sin^2 \varphi = m - \frac{1}{2m} \sin^2 \varphi - \frac{1}{8m^3} \sin^4 \varphi - \frac{1}{16m^5} \sin^6 \varphi - \dots$$

$$\cos \varphi = V 1 - \sin^2 \varphi = 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \varphi - \frac{1}{8} \sin^4 \varphi - \frac{1}{16} \sin^6 \varphi - \dots$$

Also

$$V m^2 - \sin^2 \varphi - \cos \varphi = (m - 1) + \frac{1}{2} \frac{m - 1}{m} \sin^2 \varphi + \frac{1}{8} \frac{m^3 - 1}{m^3} \sin^4 \varphi + \dots$$

Durch vollständige Entwicklung und Zusammenziehung erhält man für den Nenner von  $B$ , den Ausdruck

$$\left(\frac{m-1}{R} - \frac{m-1}{r} + \frac{k-1}{r}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{m-1}{mR} - \frac{m-1}{mr} + \frac{k-1}{kr}\right) \sin^2 \varphi + \dots$$

und für den Nenner von  $B_1$

$$\frac{n-1}{R} + \frac{1}{2} \frac{n-1}{nR} \sin^2 \varphi + \dots$$

Bei gliedweiser Vergleichung dieser beiden Ausdrücke ergibt sich

$$1) \frac{m-1}{R} - \frac{m-1}{r} + \frac{k-1}{r} = \frac{n-1}{R} \text{ (folgt aus Gl. 11)}$$

$$2) \frac{m-1}{mR} - \frac{m-1}{mr} + \frac{k-1}{kr} > \frac{n-1}{nR}$$

denn  $n > m$  und  $n > k$ , also ist die linke Seite der vorletzten Gleichung mit kleineren Werthen dividirt als die rechte;

3) auch alle folgenden, übrigens kaum noch in Betracht kommenden Glieder des Nenners von  $B$ , sind größer als in  $B_1$ .

Da also in den beiden Nennern das erste Glied gleich, alle folgenden im bezeichneten Sinne verschieden sind, so ist der Nenner von  $B$ , größer als der von  $B_1$ , folglich

$$B < B_1.$$

Die weitere Ausdehnung dieses Satzes auf Linsen, deren Dicke nicht vernachlässigt wird, und auf endlich entfernte Objecte muß in der Abhandlung nachgesehen werden. Es ergab sich bei der Rechnung, daß noch eine weitere Begünstigung (Verkleinerung von  $B$ ) hinzukommt, wenn der Kern eine *Kugel* ist, deren Mittelpunkt mit dem optischen Mittelpunkt der Linse zusammenfällt, so daß der Kern auf das Bündel nicht ablenkend wirkt und dasselbe in den Kern normal einfällt.

6. Eine Linsencombination also von der Art der Krystalllinse, welche, wenn sie durch eine homogene Linse von gleicher Oberfläche und optischen Kraft ersetzt werden soll, bei dieser einen höheren Brechungsindex voraussetzt als alle in der combinirten Linse vorkommenden, ist für schiefe Incidenz vorteilhafter als die homogene Linse'). Man kann solche Combinationen als „perisco-

- 1) Dieser Satz ist gewissermaßen eine Verallgemeinerung des oben S. 474 ausgesprochenen, daß eine Linse für schiefe Incidenz um so vorteilhafter ist, je kleinere Indices zur Erreichung der optischen Kraft zur Verwendung kommen.

**pische**“ bezeichnen; und die Krystalllinse ist in besonders hohem Grade periscopisch, weil das Princip der Krümmungs- und Indexzunahme bei der Schichtung sich regelmäßig wiederholt, ja continuirlich durchgeführt ist. In der That ist nun die enorme GröÙe des nutzbaren Gesichtsfeldes beim Auge im Vergleich zu optischen Instrumenten schon vielen Beobachtern aufgefallen, und man darf wohl den eigentlichen Nutzen der Krystalllinsenschichtung in der dadurch erreichten Periscopie des Auges suchen. Andere, früher ausgesprochene Vermuthungen hinsichtlich dieser Einrichtung haben sich nicht bewährt; an achromatische Combination kann man kaum denken, weil das Auge trotz des geringen Dispersionsvermögens seiner Medien sehr wenig achromatisch ist; und die Aplanasie, welche darin gesucht werden könnte, daß die Brennweite der Randstrahlen durch die Indexabnahme gegen den Rand der centralen Brennweite angenähert wird, kann kaum in Betracht kommen, weil die Iris den größten Theil der Linse abblendet.